



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

JYRKI PELTONEN
KOLLOIDINEN SILIKASOOLI LWC-PAPERIKONEEN RETENTIO-
AINEENA – TAPAUSTUTKIMUS

Diplomityö

Tarkastajat: professori Jurkka Kuusi-
palo ja tekn. lis. Marikki Laamanen
Tarkastajat ja aihe hyväksytty
Teknisten tieteiden tiedekuntaneu-
voston kokouksessa 9. joulukuuta
2015

TIIVISTELMÄ

JYRKI PELTONEN: Kolloidinen silikasooli LWC-paperikoneen retentioaineena -
tapaustutkimus

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 46 sivua

Joulukuu 2015

Materiaalitekniikan diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma

Pääaine: Paperinjalostustekniikka

Tarkastaja: professori Jurkka Kuusipalo, tekn. lis. Marikki Laamanen

Avainsanat: Kolloidinen silika, LWC-paperikone, retentio

Tämän työn tarkoituksena on tutkia LWC-paperikoneen retentioon vaikuttavia tekijöitä ja kolloidista silikaa retentioaineena. Tapaustutkimuksessa ja sen käytännön osassa perehdytään kolloidisen silikan potentiaaliin toimia erään LWC-paperikoneen retentioaineena ja selvittää sen hyötyjä suhteessa bentoniittiin. Koeajossa tutkittiin myös täyteaineen mahdollista käyttöä kyseisellä paperikoneella ja sen vaikutusta retentioon ja pohjan tuhkapitoisuuden nostoon.

Kirjallisuusosassa selvitetään yleisimpiä retentioon vaikuttavia paperikonekemikaaleja, sekä täyteaineita ja taustaa niiden käytölle ja niistä johtuvia ongelmia. Myös massan ja sen jauhatuksen sekä vesikierron vaikutuksia prosessikemiaan on esitelty LWC-paperikoneen prosessin mukaisesti. Lisäksi työssä on käsitelty yleisesti LWC-paperin valmistusta ja sen osaprosesseja.

Kokeellinen työosuus on soveltuvilta osin tehty osana tyypillistä retentiokoeajoa. Mitattavat suureet on valittu tavanomaisten kaupallisten koeajojen perusteiden mukaisesti ja tarkkailu on painottunut paperikoneen ajettavuutta ensisijaisesti silmälläpitäen ja asiakkaan toiveita kunnioittaen. Koeajon edetessä mielenkiinto kohdistui tuhkapitoisuuden nostoon pohjapaperissa. Työ sovittiin asiakaspaperikoneen ja retentiokemikaalitoimittajan toivomuksesta tehtäväksi siten, ettei tuotenimiä taikka paperikonetta nimetä erikseen ja aihetta käsiteltäisiin siten, ettei työstä suoraan ilmene mille paperikoneelle työ on tehty.

ABSTRACT

JYRKI PELTONEN: Colloidal silica sol as retention aid on LWC-paper machine – case study

Tampere University of Technology

Master of Science Thesis, 46 pages

December 2015

Master's Degree Programme in Material Technology

Major: Paper Converting

Examiner: Professor Jurkka Kuusipalo, Tech. lic. Marikki Laamanen

Keywords: Colloidal silica, LWC-paper machine, retention

The aim of this thesis was to review factors and elements affecting LWC-paper machines retention and colloidal silica as retention aid. In case study main target was to figure out colloidal silica's capability to act as retention aid on one LWC-machine and compare benefits of colloidal silica to bentonite. Later during the trial was also studied if it's possible to use fresh filler in paper machine and figure out its effects in retention and ash content of base paper.

At the literature part the common chemicals effecting retention and fillers were reviewed as well as background for their use and the problems the use can cause. The effect of used pulp and water circulation and cumulation of substances is also reviewed maintaining focus in LWC-process. The LWC-paper manufacturing process and typical LWC-paper machine is reviewed.

The practical part of the case study was made as part of typical retention aid trial. The measured values of the process during trial were chosen by their appropriateness to commercial trials. The monitoring was based on runnability of the paper machine as well as respecting the desires of customer. As the trial progressed the increasing of ash content was focused. Thesis was agreed to be done in a way that brands of chemicals or paper machine are not mentioned by name. The thesis was also agreed to be done in a way that it can't be figured out directly to which paper machine the trial is made in. This was the desire of the paper machines personnel and the chemical supplier.

ALKUSANAT

Haluan kiittää työkavereitani ja organisaatiotamme vinkeistä ja mahdollisuudesta tehdä tämä työ. Iso kiitos kuuluu myös asiakaspaperikoneemme henkilökunnalle avusta ja kysymyksiin vastaamisesta.

Kiitokset myös läheisilleni ja ennen kaikkea vaimolleni tuesta ja uskon valamisesta heikompina hetkinä tätä työtä tehdessäni.

Pyhärannassa, 28.12.2015

Jyrki Peltonen

LYHENTEET JA MERKINNÄT

CD	engl. Cross-direction, poikkisuuntainen
C-PAM	engl. Cationic polyacrylamide, Kationinen polyakryyliamidi
CMC	engl. Carboxymethylcellulose, karboksimeetyyliselluloosa
CTMP	engl. Chemithermomechanical pulp, kemikuumahierre
DCM	engl. Dissolved and colloidal material, liennut ja kolloidinen materiaali
DDA	engl. Dynamic Drainage Analyzer, retention analysointiin käytetty laboratoriolaite
DDJ	engl. Dynamic Drainage Jar, retention analysointiin käytetty laboratoriolaite
DP	engl. Degree of polymerization, polymeroitumisaste
ECF	engl. Elemental chlorine free, kloorikaasuton valkaisu
et al.	lat. et alii tai et aliae, ja muut
FPR	engl. First-pass retention, viiraretentio
GCC	engl. Ground calcium carbonate, jauhettu kalsiumkarbonaatti
GW	engl. Groundwood, hioke
HWC	engl. High weight coated, raskaasti päällystetty paperi
ISO	engl. International Organization for Standardization, kansainvälinen standardoimisjärjestö
kg	kilogramma
kPa	kilopascal
LWC	engl. Light weight coated, kevyesti päällystetty paperi
mm	millimetri
MWC	engl. Medium weight coated, keskiraskaasti päällystetty paperi
nm	nanometri
NP	engl. Newsprint, Sanomalehtipaperi
PAC	engl. Polyaluminiumchloride, polyalumiinikloridi
PAM	polyakryyliamidi
PCC	engl. Precipitated calcium carbonate, synteettinen kalsiumkarbonaatti
PEI	polyetyleeni-imiini
PGW	engl. Pressure Groundwood, painehioke
poly-DADMAC	engl. Polydiallyldimethylammonium chloride, polydiallyyldimetyyliammoniumkloridi
t	tonni
TCF	engl. Total chlorine free, kloorivapaa valkaisu
TMP	engl. Thermomechanical pulp, kuumahierre
SC	engl. Supercalandered, superkalanteroitu
UV	Ultravioletti

α	lat. alpha, alfa
β	Beta
$^{\circ}\text{C}$	Celsius-aste

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4(\text{SiO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Bentoniitti
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Kaoliniitti
$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Magnesiumsilikaatti
SiO_2	Piidioksidi
Si-O-H	Silanoli
$-\text{Si}(\text{OH})_2$	Silandioli,
$-\text{Si}(\text{OH})_3$	Silanetrioli
$-\text{Si-O-Si-O-}$	Siloksaani

KUVALUETTELO

<i>Kuva 1. Rainanmuodostukseen vaikuttavat hydrodynaamiset voimat. [2]</i>	3
<i>Kuva 2. Kuidun, täyteainepartikkelin ja viira-aukon mittasuhteita. [2]</i>	3
<i>Kuva 3. Retentiojärjestelmien kehitys. [1]</i>	4
<i>Kuva 4. Flokkaantumattomia kuituja. [1]</i>	5
<i>Kuva 5. Flokkaantuneita kuituja. [1]</i>	5
<i>Kuva 6. Suurennos kuitususpensiosta, pystysivun pituus 1 mm. [6]</i>	6
<i>Kuva 7. Suurennos kuitususpensiosta, pystysivun pituus 0,1 mm. [6]</i>	7
<i>Kuva 8. Suurennos kuitususpensiosta, pystysivun pituus 0,01mm. [6]</i>	7
<i>Kuva 9. Suurennos kuitususpensiosta, pystysivun pituus 0,001mm. [6]</i>	8
<i>Kuva 10. Suurennos kuitususpensiosta, pystyreunan pituus 0,0001mm. [6]</i>	9
<i>Kuva 11. Silikasoolin rakenne ja pinnan varaus. [14]</i>	10
<i>Kuva 12. Selluloosan molekyylirakenne. [1]</i>	12
<i>Kuva 13. Amyloosin rakenne. [1]</i>	12
<i>Kuva 14. Amylopektiinin rakenne. [1]</i>	12
<i>Kuva 15. Mikroskooppikuva kaoliinista. [2]</i>	14
<i>Kuva 16. Mikroskooppikuva kalsiumkarbonaatin kiderakenteesta. [2]</i>	15
<i>Kuva 17. Mikroskooppikuva mekaanisen massan hienoaaineesta. [2]</i>	18
<i>Kuva 18. Esimerkki kitaformerista. [2]</i>	20
<i>Kuva 19. Esimerkki puristinosasta. [2]</i>	21
<i>Kuva 20. Varauksen muutoksen merkitys retentioaineiden kulutukseen. [37]</i>	24
<i>Kuva 21. Sulkemisasteen vaikutus varaukseen ja prosessivesiin liuenneen aineksen määrään. [36]</i>	25
<i>Kuva 22. DDA-laitteisto. [40]</i>	27
<i>Kuva 23. Polymeerin ja silikan annostelut koeajon alussa.</i>	30
<i>Kuva 24. Polymeerin ja silikan annosmäärät koko koeajon ajalta.</i>	30
<i>Kuva 25. Viirakaivon sakeuden ja tuhkaretention korrelointi.</i>	31
<i>Kuva 26. Täyteaineen ja päällystetyn hyllyn vaikutus tuhkaretentioon.</i>	32
<i>Kuva 27. Pohjapaperin tuhkanpitoisuuden korrelaatio täyteaineen annosteluun ja käytetyn hyllyn määrään.</i>	33
<i>Kuva 28. Päällystetyn hyllyn vaikutus viirakaivon sakeuteen.</i>	34
<i>Kuva 29. Retention onlinemittauksen ja laboratoriomittauksen korrelointi.</i>	35
<i>Kuva 30. Pohjapaperin tuhkan pitoisuus laboratorio- ja online-mittauksessa.</i>	35
<i>Kuva 31. Perälaatikon tuhkapitoisuuden laboratoriomittauksen vertailu online- mittaukseen.</i>	36
<i>Kuva 32. Viirakaivon online-tuhkapitoisuusmittauksen korrelointi laboratoriossa mitattuun tuhkapitoisuuteen.</i>	37
<i>Kuva 33. Online-tuhkaretentiomittauksen eroavaisuudet laboratoriomittauksiin.</i>	37
<i>Kuva 34. Prosentuaaliset virheet perälaatikon tuhkasakeuden online-mittauksissa.</i>	38
<i>Kuva 35. Laskennallinen rainan tuhkapitoisuus koeajon alkuvaiheessa.</i>	39

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	1
2.	RETENTIO	2
2.1	Mekaaninen retentio	3
2.2	Kemiallinen retentio ja retentioon vaikuttavat lisäaineet	4
2.2.1	Polyakryyliamidi	8
2.2.2	Kolloidinen silikasooli	9
2.2.3	Bentoniitti	11
2.2.4	Tärkki	11
2.2.5	Täyteaineet	13
2.2.6	Fiksatiivit ja dispergointiaineet	16
3.	LWC-PAPERIN VALMISTUS	17
3.1	Mekaaninen massa	17
3.2	Sellu	19
3.3	LWC-paperikone	19
3.3.1	Formeriosa	20
3.3.2	Puristinosa	21
3.3.3	Kuivatusosa ja välikalanterointi	21
3.3.4	Paperin päällystys ja superkalanterointi	22
3.3.5	Päällystyspasta	23
3.4	Vesikierto sekä liuennut ja kolloidinen aines	24
4.	TAPAHTUMATUTKIMUS	26
4.1	Koeajon suunnittelu	26
4.2	Koeajon toteutus	28
4.3	Koeajon tulokset	29
4.3.1	Polymeerin ja silikan annostelun vaikutus viirakaivon sakeuteen	29
4.3.2	Päällystetyn hyllyn ja täyteaineen vaikutus tuhkaretentioon ja pohjapaperin tuhkaan	31
4.3.3	Onlinemittauksien ja laboratoriomittauksien korrelointi	35
4.3.4	Silikan ja bentoniitin vaikutus tuhkapitoisuuteen koeajossa	39
4.4	Muut koeajossa seuratut parametrit ja koeajon aikana ilmenneet asiat	39
5.	YHTEENVETO JA JATKOTUTKIMUSEHDOTUS	41
	LÄHTEET	43

1. JOHDANTO

Paperiteollisuus elää jatkuvien kustannuspaineiden alla kasvavien kustannusten ja globaalin markkinatilanteen muutoksen takia. Uusien ja nopeampien paperikoneiden hallinnassa joudutaan kiinnittämään huomiota myös haasteellisempaan prosessiympäristöön. Raaka-aineiden kustannustehokkaaksi hyödyntämiseksi on tärkeätä, että paperikoneen kemia on mahdollisimman hyvin kontrollissa. Tähän pyritään vaikuttamaan mm. retention mahdollisimman hyvällä hallinnalla.

Paperin laatua on pyritty parantamaan apuainein jo 1500-luvulta, jolta löytyy kirjallisia merkintöjä alunan käytöstä paperin ominaisuuksien parantamiseen. Vuosisatojen aikana paperille on löytynyt yhä uusia käyttökohteita ja niiden saavuttamiseksi paperikemian tunteminen on tullut yhä tärkeämmäksi. Retentioaineet ovat tänä päivänä merkittävässä osassa paperikoneen hallinnassa. Tärkeimmät ja käytetyimmät apuaineet retentiossa ovat anioniset ja kationiset polymeerit, kolloidinen silika ja bentoniitti. Lisäksi tärkin voidaan ajatella toimivan myös retentioaineena kuivalujaliimauksen lisäksi.

Kolloidista silikaa on käytetty paperin valmistuksen retentioaineena 1980-luvulta asti ja aluksi se toimi anionisena komponenttina kationisen tärkin ollessa toisena. Kationisten polymeerien yleistyttyä silikoja on kehitetty mahdollisimman hyvää suorituskkyä polymeerien kanssa silmälläpitäen. Mikäli paperikone kuitenkin käyttää tärkkiä esimerkiksi kuivalujuuden nostoon, voi silika hyödyntää tätäkin flokin muodostuksessa.

Kokeellisessa osuudessa tutkitaan kolloidisen silikan vaikutusta retentioaineena eräällä LWC-paperikoneella. Tutkimuksissa keskityttiin loppua kohden myös paperin tuhkapitoisuuden nostoon täyteaineen lisäämisen ja sen retentoitumisen kautta. Kokeellinen osuus sovittiin suoritettavaksi siten, että ensin varmistutaan teknisestä toimivuudesta. Mikäli paperikoneen ajettavuudessa ei huomata poikkeamia, koeajoa jatketaan, jonka aikana optimoidaan annoksia.

2. RETENTIO

Retentiosta puhuttaessa voidaan erottaa viiraretentio ja kokonaisretentio. Viiraretentiolla tarkoitetaan yleensä kertaretentiota (FPR, *first-pass retention*) ja sen hyötysuhdetta, jossa perälaatikon sakeutta verrataan viiraveden sakeuteen. Hyötysuhde on laskettavissa kaavalla 1.

$$\text{Retentio} = 100 \cdot \frac{\text{perälaatikon_sakeus} - \text{viiraveden_sakeus}}{\text{perälaatikon_sakeus}} [\%] \quad (1)$$

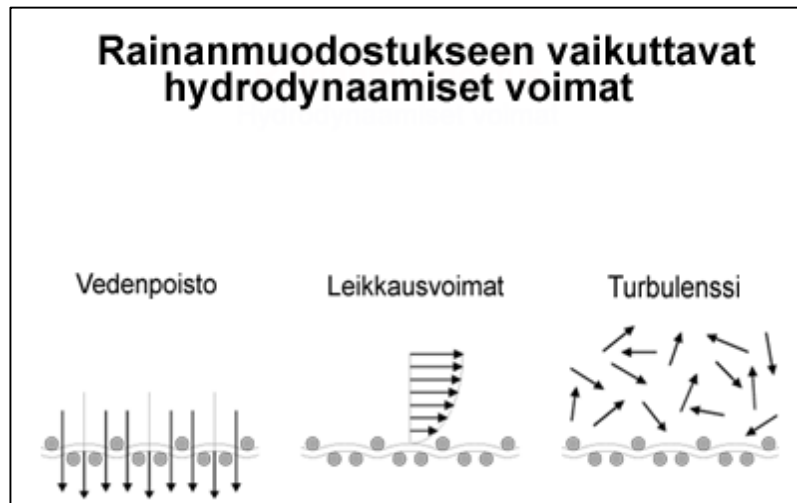
Kokonaisretentiota tarkasteltaessa voidaan ajatella paperikonetta kokonaisuutena, jolloin merkittävää ovat viiraretentio, paperikoneen sulkemisaste ja eri jakeiden talteenotto eli kaikki lähtöaineet, jotka eivät jää valmiiseen tuotteeseen heikentävät kokonaisretentiota. Kokonaisretention laskuun ovat syinä rejekti, joka poistuu puhdistuksen kautta ja jäteveden mukana poistuva kiintoaines. Retentio voidaan myös jakaa vielä pienempiin osiin, kuten hienoaines-, täyteaine- tai tärkkiretentioon.

Hyvän retention etuja ovat:

- Raaka-aineiden mahdollisimman tehokas käyttö
- Tasaisempi rainanmuodostus
- Kiertoveden pysyminen puhtaampana
- Prosessin parempi hallittavuus

Retention hallinnasta on tullut haasteellisempaa paperille asetettujen vaatimusten noustessa. Esimerkiksi raaka-ainekustannusten laskemiseksi ja painettavuusominaisuuksien parantamiseksi käytetään usein täyteainetta, joka omaa korkean pinta-alan suhteessa kuituihin. Kuitujen retentoitumisessa vallitseva mekanismi on mekaaninen retentio, kun taas hieno- ja täyteaineilla yleensä kemiallinen retentio. Näiden retentoitumiseen pyritään vaikuttamaan lisäaineilla, jotka sitovat kemiallisin sidoksin hieno- ja täyteaineita kuituihin. Uusilla nopeilla koneilla retentiota pyritään parantamaan usein jopa neljällä retentioapua-aineella. [1]

2.1 Mekaaninen retentio



Kuva 1. Rainanmuodostukseen vaikuttavat hydrodynaamiset voimat. [2]

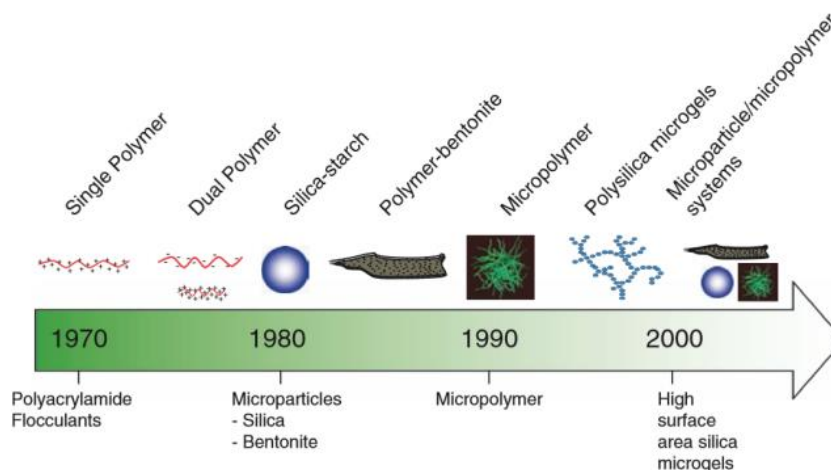
Mekaanisella retentiolla tarkoitetaan retentiota, joka muodostuu kemiallisia vetovoimia tarkastelematta. Viiran reikäkoko, kuidunpituus, suspension turbulenssi ja viiran sekä suspension väliset leikkausvoimat vaikuttavat mekaaniseen retentioon (Kuva 1). Perälaattikomassan suotautumisen alkaessa viiran reikäkoko ja kudontatapa määrittävät sen minkä kokoiset kuidut ja partikkelit voivat jäädä viiralle suotautumatta. Kuvassa 2 on hahmotettu mittasuhteita kuidun, täyteainepartikkelin ja viira-aukon osalta. Kuitumaton paksuuden kasvaessa kuitujen muodostama verkko tulee tiheämmäksi kuin viira, jolloin myös viiran reikäkokoja pienemmät partikkelit voivat sitoutua kuitumattoon. [3, 4]



Kuva 2. Kuidun, täyteainepartikkelin ja viira-aukon mittasuhteita. [2]

2.2 Kemiallinen retentio ja retentioon vaikuttavat lisäaineet

Kuiduilla ja hienoaaineilla muodostuu pintavarauksia vedessä ollessaan, jotka ovat yleensä anionisia eli negatiivisia. Koska samanmerkkiset varaukset pyrkivät hylkimään toisiaan, paperin valmistuksessa käytetään erilaisia apuaineita, joilla varausta pyritään joko pienentämään tai käyttämään hyödyksi sidosten muodostamiseen. Kuitujen negatiivinen varaus aiheutuu niiden sisältämistä karboksyyliyhdistyksistä. Kokonaisvaraukseen vaikuttavia aineita ovat alumiinipohjaiset aineet kuten aluna ja polyalumiinikloridi (PAC), fiksatiivit kuten polyamiinit ja polydymacit sekä dispergointiaineet. Tärkeää käytetään yleensä lujuuden nostoon paperissa, mutta koska tärkeät ovat yleensä kationisia, niillä on merkitystä kokonaisvaraukseen ja retentioon. Retentioapuaineita, jotka annostellaan lyhyessä kierrossa yleensä lähemmäksi perälaatikkoa, ovat polyakryyliamidi (PAM), polyetyleniimiini (PEI), mikropolymeerit ja mikropartikkelit, kuten kolloidinen silika ja bentoniitti. Kuvassa 3 on esitetty retentiojärjestelmien kehitystä 1970-luvulta eteenpäin. [1]

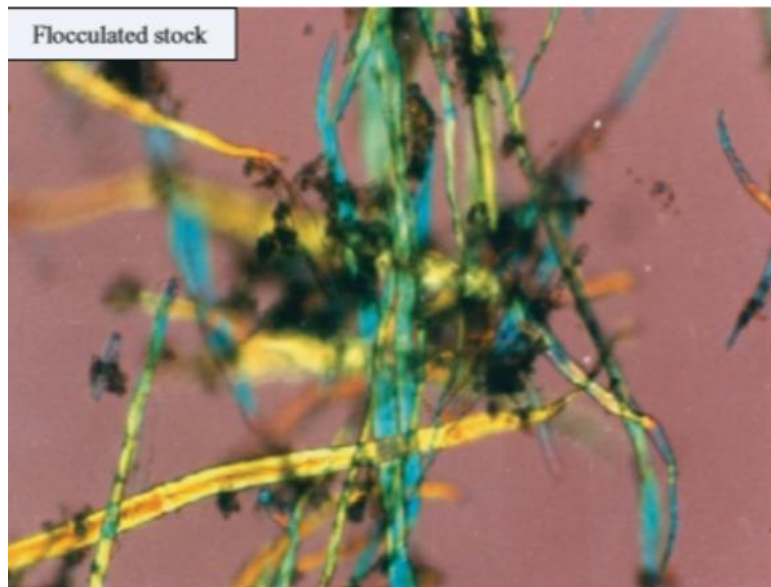


Kuva 3. Retentiojärjestelmien kehitys. [1]

Matalan molekyylipainon omaavat polymeerit muodostavat mosaiikkirakenteita, jotka syntyvät kun polymeeri kiinnittyy kuidun pintaan, ja vetää toista kuitua puoleensa. Korkean molekyylipainon omaava polymeeri, kuten C-PAM, aiheuttaa silloittumista kuitujen välille saaden näin aikaan kuituflokkeja. Polymeerin muodostamat flokit ovat yleensä suuria ja vahvoja. Polymeerisidoksen muodostumiselle tärkeintä on miten polymeeriketju sitoutuu kuidun pintaan. Kuvassa 4 näkyy kuituja, jotka eivät ole flokkaantuneet ja kuvassa 5 näkyy kuituflokki.



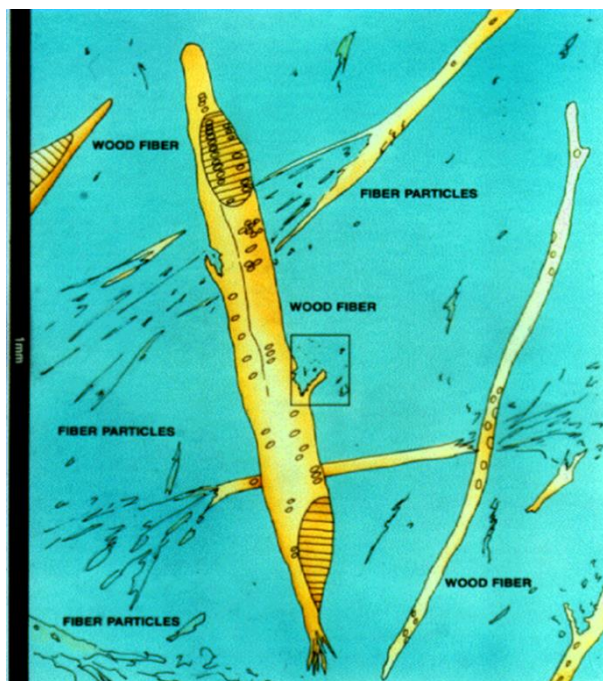
Kuva 4. *Flokkaantumattomia kuituja. [1]*



Kuva 5. *Flokkaantuneita kuituja. [1]*

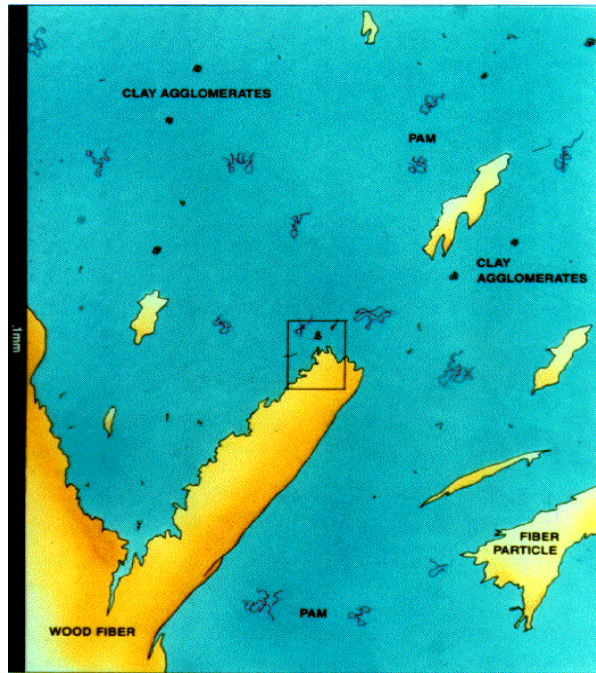
Perälaatikkomassaan kohdistuu lyhyessä kierrossa suuria leikkausvoimia peränsyöttöpumpulla ja konesihdillä. Niin kutsutussa kompleksimuodostuksessa (complex flocculation) pyritään leikkausvoimien johdosta hajonneet flokit saamaan uudestaan kasaan, yleensä anionisella komponentilla. Näin toimivat esimerkiksi kaksipolymeerijärjestelmät ja C-PAM/silikaretentiojärjestelmät. Tällaisessa järjestelmässä perälaatikkomassaan syötetään yleensä ensin kationinen komponentti, useimmiten PAM, tärkki tai muu vastaava ja konesihdin jälkeen anioninen komponentti, kuten silika, bentoniitti tai vastaava. Leikkausvoimat repivät jo muodostuneet flokit erilleen ja anionisella komponentilla saadaan aikaiseksi aiempaa pienempiä ja vahvoja flokkeja. Pienemmät flokit parantavat formaatiota.

Lisäaineiden ja apuaineiden hyvä sekoittuminen kuitususpensioon on tärkeää, jotta aineista saadaan mahdollisimman suuri hyöty. Mitä lähemmäs perälaatikkoa annostellaan lisäaineita, sitä suurempi merkitys on annostelun toteutuksella. Sekoittuminen on tärkeää myös siitä syystä, että painesihtien jälkeen annosteltaessa reagointiaika kuitujen ja lisäaineen välillä ennen perälaatikon huulisuihkua on lyhyt, vain jopa yhden sekunnin luokkaa. Mahdollisimman tehokkaan sekoittumisen varmistamiseksi markkinoilla on lukuisia erilaisia annostelujärjestelmiä, joissa kaikissa apuaine syötetään piiskaveden tai vastaavan avulla riittävällä paineella peränsyöttöputkeen. Oikeanlaisella suuttimen muodolla ja paineella saadaan aikaan riittävä turbulenssi sekoittumiselle, kuitenkin siten ettei syöttöputken kokonaisvirtausta häiritä. Yksi esimerkki annostelujärjestelmistä on Wetend Technologiesin valmistama TrumpJet[®], jossa otetaan esimerkiksi peränsyöttöpumpulle menevää massaa ja käytetään tätä paineenkorotuspumpun kautta ns. piiskamassana, jonka avulla saadaan apuaine syötettyä peränsyöttöputkeen. Tässä etuna on se, ettei erillistä piiskavettä tarvita vaan piiskana voidaan käyttää samaa massajetta johon annostelu tapahtuu. [5]



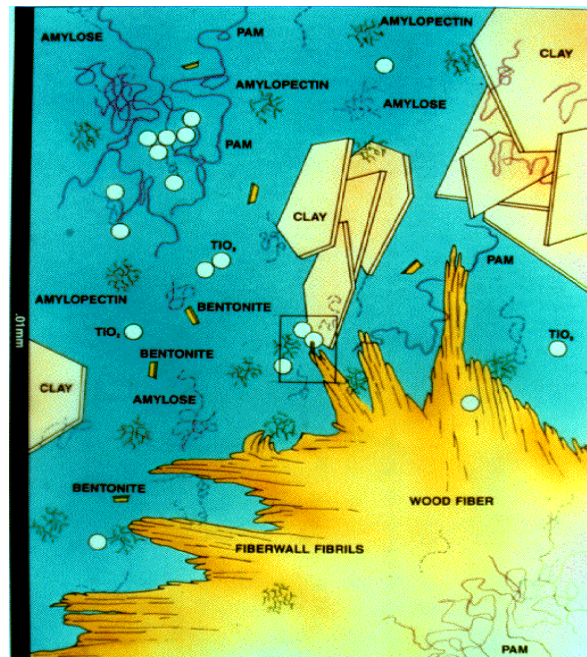
Kuva 6. Suurennos kuitususpensiosta, pystysivun pituus 1 mm. [6]

Kuvissa 6, 7, 8 ja 9 on esitetty mittasuhteita kuitususpensiossa. Kuvassa kuusi nähdään puun kuituja ja kuitujen hienoaainesta. Jokainen kuva on 10x-suurennos edellisestä, jotta mittasuhteiden havainnollistaminen olisi helpompaa.

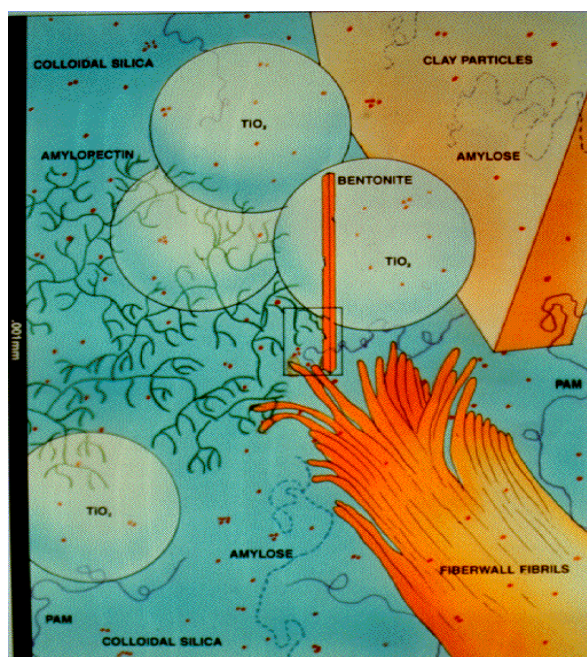


Kuva 7. Suurennos kuitususpensiosta, pystysivun pituus 0,1 mm. [6]

Kuvassa seitsemän näkyy kuitua, hienoaainesta ja täyteaineagglomeraatteja, kuvan tapauksessa kaoliinia. Kuvassa kahdeksan näkyy kuituseinän fibrillejä, täyteainepartikkeleita, polymeeriketjuja ja tärkkelystä. On huomattava, että tärkkelys ja polymeerit, ovat suhteessa pitkiä ketjuja mutta leveydeltään hyvin ohuita ($<0,1$ nm), joten pituuden hahmottamiseksi ne on esitetty kuvassa leveämpinä kuin todellisuudessa ovat.



Kuva 8. Suurennos kuitususpensiosta, pystysivun pituus 0,01mm. [6]



Kuva 9. Suurennos kuitususpensiosta, pystysivun pituus 0,001mm. [6]

2.2.1 Polyakryyliamidi

Polyakryyliamidi on yleisesti paperikoneilla käytössä oleva veteen liukeneva polymeeri, joka toimii flokkulantina muodostaen sidoksia kuitujen ja hienoainepartikkelien välille. Käytettyjä polyakryyliamideja on useita erilaisia ja ne eroavat ominaisuuksiltaan molekyylipainoiltaan ja varauksen suuruudeltaan. Polyakryyliamideja on niin kationisia kuin anioniakin käyttökohteesta riippuen. Yleisimmin retentiokemikaaleina käytetyt polyakryyliamidit ovat kationisia (C-PAM). [1, 3]

Polyakryyliamidin teho perustuu sen sillanmuodostuskykyyn (bridging). Pitkäketjuisena polyakryyliamidi muodostaa silmukoita ja lenkkejä, joihin kuitususpensiosta olevat partikkelit voivat kiinnittyä. Polyakryyliamidit muodostavat vetysidoksia selluloosan pinnan hydroksyyliyhdyntien kanssa. Tämä johtuu polyakryyliamidin sisältämisestä polaarista amidiryhmistä. Näin muodostuneet vetysidokset ovat vahvempia kuin selluloosamolekyylien välillä esiintyvät vetysidokset. Tämä johtaa flokkaantumiseen. Pelkkää polymeeriä käytettäessä flokit ovat yleensä suuria. Leikkausvoimien johdosta hajonneiden flokkien yhteen saaminen voi olla haasteellista, mikäli leikkausvoimat ovat katkoneet polymeeriketjuja. [1, 3, 6]

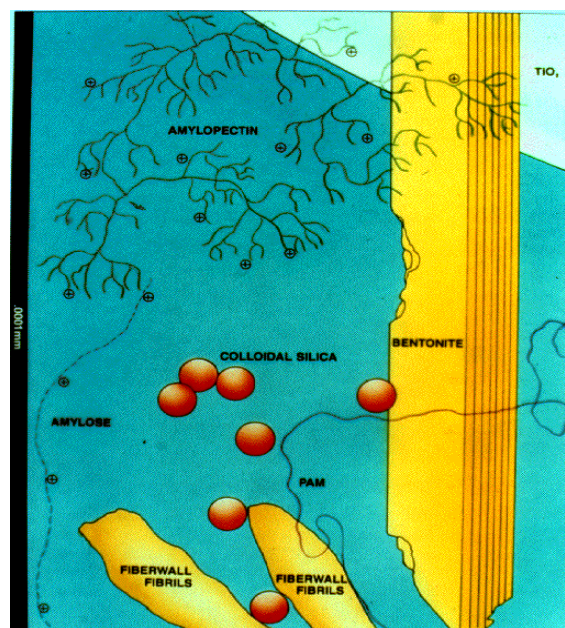
Polyakryyliamidi tuodaan tehtaalle jauheena, joka lietetään polymeeriliettimellä 0,1–0,5 % sakeuteen ja annostellaan annostelusäiliöstä haluttuun annostelupaikkaan, kuitenkin yleensä peränsyöttöpumpun jälkeen joko ennen tai jälkeen konesihdin. Käytetyn polymeerin molekyylipaino vaikuttaa lietetyn polymeerin viskoottisuuteen ja voi osaltaan

määrittää liettosakeuden. Annostelun yhteydessä, kuten lähes kaikilla massaan sekoitettavilla lisäaineilla, polymeeri saatetaan annostelupisteeseen piiskavedellä riittävän sekoittumisen varmistamiseksi.

2.2.2 Kolloidinen silikasooli

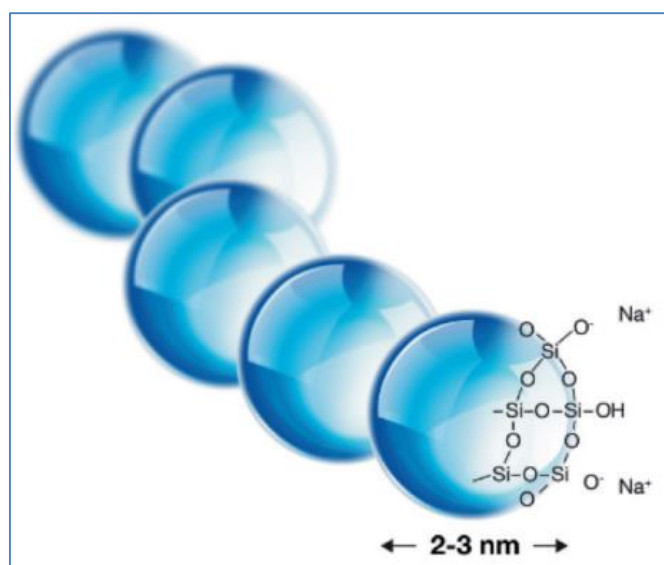
Silika eli piidioksidi on maankuoressa yleisimmin esiintyvä mineraali maasälvän kanssa. Maaperässä se esiintyy kvartsina. Luonnossa silikaa esiintyy piilevien soluseinämateriaalina. Silikaa on käytetty sivilisaatiossa hyödyksi jo tuhansia vuosia. Silikapitoista hiekkaa on käytetty rakennusaineena antiikin aikoina sementin vahvikkeena ja kvartsia korumateriaalina. Silika on ollut myös lasin valmistusaine jo keskiajoilta lähtien. Kolloidista silikaa on valmistettu 1930-luvulta asti, josta saakka sitä on ollut myös kaupallisesti saatavilla. On arvioitu, että silikasta maailman laajuisesti 95 % menee rakennusteollisuuden tarpeisiin. [7]

Kolloidinen silika on erittäin hienojakoinen anionisen piidioksidin ja veden suspensio. Piidioksidikiteiden koko suspensiossa vaihtelee käyttökohteesta riippuen 1-100 nm. Esim. piilevyjä kiillotettaessa kiteen koko on yleensä 10–100 nm [8], kun taas retention apuaineena koko on yleensä 3–5 nm [3]. Kolloidiselle silikalle paperiteollisuuden ulkopuolisia käyttökohteita ovat muun muassa sementin sidos- ja kuivumisen parannusaineena [9,], pinnoitteiden ja maalien sidosmateriaalina ja pintaominaisuuksien muokkaajana [10], sekä metallien [11], piilevyjen ja lasin kiillottaminen [8]. Kolloidisen silikasuspension ulkonäkö riippuu partikkelikokoosta, pienimmän partikkelikoon (<10 nm) omaavat suspensiot ovat kirkkaita, keskikokoisen partikkelikoon (10–20 nm) omaavat suspensiot ovat sameahkoja, sillä partikkelikoon suureneminen aiheuttaa valon suurempaa siroamista. Suuren partikkelikoon (>50 nm) suspensiot ovat maitomaisen valkoisia. [12]



Kuva 10. Suurennos kuitususpensiosta, pystyreunan pituus 0,0001mm. [6]

Paperiteollisuudessa käytetty silika tehdään vesilasiliuoksesta hapottamalla, jolloin silika alkaa ydintyä [13]. Pinnan hydroksyylioryhmät ovat suurimmaksi osaksi silanoliryhmiä (Si-O-H). Pinnassa on kuitenkin muitakin ryhmiä, kuten silandioli ($-\text{Si}-(\text{OH})_2-$), silantrioli ($-\text{Si}(\text{OH})_3-$) ja siloksaaniryhmiä ($-\text{Si-O-Si-O-}$). [12] Sooli-geelirakenteita saadaan aikaiseksi oikeanlaisten metallikationien avulla, jotka reagoivat silikan pinnan hydroksyylioryhmien kanssa silloittaen partikkeleita toisiinsa. [14] Kolloidinen silika retentioaineena on ollut käytössä 1980-luvulta lähtien. Ensimmäiset silikaan perustuvat retentiojärjestelmät hyödynsivät kationisena komponenttina tärkkiä. Kolloidisen silikan tekee tehokkaaksi sen erittäin suuri ominaispinta-ala, johtuen hyvin pienestä partikkelikoosta. Pinta-



Kuva 11. Silikasoolin rakenne ja pinnan varaus. [14]

ala vaihtelee koosta ja kidemuodosta riippuen $500\text{--}800\text{ m}^2/\text{g}$. Uudet silikajärjestelmät perustuvat silikasooligeelisiin, eli ketjuuntuneisiin pieniin silikapartikkeleihin, joilla saavutetaan jopa $1400\text{ m}^2/\text{g}$ pinta-ala. Silikasooligeelissä yksittäiset silikapartikkelit ovat kooltaan n. $2\text{--}3\text{ nm}$ kokoisia. Silikajärjestelmien hyötyjä ovat parantuneet retentio ja vedenpoisto sekä pienemmän flokkikoon tuoma parempi formaatio. Kuvassa 10 on esitetty silikan, bentoniitin ja titaanidioksidin mittasuhteita. [1, 3, 6] Silikapartikkelin pintaa voidaan modifioida käyttötarkoituksesta riippuen sisältämään muitakin ryhmiä kuin hydroksyylioryhmiä. Pinnan rakennetta on hahmotettu kuvassa 11. Esimerkiksi pintaan voidaan luoda alumiinin lisäyksellä alumiinisilikaattiryhmiä, jotka tuovat lisää negatiivista varausta partikkelin pinnalle. Alumiinilisäys pinnassa antaa myös paremman stabiliteetin happamampia olosuhteita vastaan ($\text{pH} > 4$). Silikasuspensio on yleensä stabiloitu alkaaliseen liuokseen, joka estää tahattoman geeliytymisen ($\text{pH } 8\text{--}10,5$). [12, 15] Tässä työssä silikasta puhuttaessa tarkoitetaan nimenomaan kolloidista silikasoolia, joka oli käytännön työssä testattu apuaine.

Suuren pinta-alan ja pinnan anionisen varauksen vuoksi silika toimii kompleksinmuodostajana, jossa kationisella aineella (tärkki, PAM) jo käsitellyt partikkelit saadaan flokkaantumaa toisiinsa. Teho havaitaan erityisen hyvin annosteltaessa silika konesihdin jälkeen,

jolloin konesihdissä esiintyvät suuret leikkausvoimat hajottavat polymeerin muodostamat flokit ja silika puolestaan liittää hajonneet flokit uusiksi pienemmiksi flokeiksi. [3]

Kolloidinen silikasooli voidaan tuoda tehtaalle joko valmiina suspensiona tai valmistaa paikan päällä. Silikasuspensio tulee kuljetuksessa suojata pakkaselta, sillä jäätyminen aiheuttaa stabilisaation menettämisen ja suspension geeliytymisen. Suositeltu varastointilämpötila on +5–35 °C, tätä korkeammat lämpötilat lyhentävät varastointiaikaa. Valmiina paikan päälle tuotuna silikasuspensio annostellaan annostelupumpulla haluttuun annostelupisteeseen. Kuten polyakryyliamidillakin, piiskavettä käytetään riittävän virtauksen ja sekoittumisen varmistamiseksi. [6, 12]

2.2.3 Bentoniitti

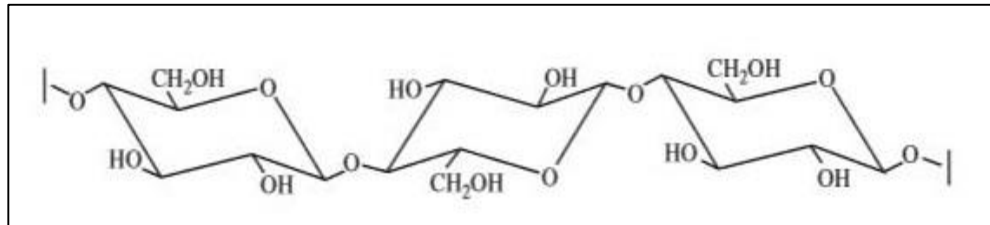
Bentoniitti on savea, joka koostuu lähinnä montmorilloniittisavesta. Bentoniitin ominaisuuksiin kuuluu hyvä vedensitomiskyky. Absorboidessaan vettä savi laajenee jopa kymmenkertaiseksi tilavuudeltaan. Bentoniitin kemiallinen kaava on $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4(\text{SiO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Paperiteollisuuden ulkopuolisia käyttökohteita bentoniitille löytyy rakentamis- ja ympäristötekniikasta, josta esimerkkinä ydinjätteen loppusijoituskapselin ympäröinti bentoniittisavella, joka loppusijoitusluolassa turpoaa veden vaikutuksesta ja luo kapselin ympärille tiiviin vettä eristävän suojan [17, 18]. Lisäksi maanrakennuksessa bentoniitilla pystytään luomaan tiiviitä maakerroksia esimerkiksi kaatopaikkojen pohjaan haitta-aineiden valumisen estämiseksi [18].

Paperiteollisuudessa käytetty bentoniitti tuodaan tehtaalle jauheena, jonka väri vaihtelee vaalean ruskeasta tumman ruskeaan. Bentoniittijauhe lietetään tehtaalla ja johdetaan annostelusäiliöstä annostelupisteelle. Bentoniittikiteet lietteessä ovat pieniä hiutaleita, joiden leveys ja pituus ovat muutaman mikrometrin luokkaa ja paksuus joitakin nanometreja. Bentoniitti on anioninen ja sen korkea pintavaraus saa sen muodostamaan siltoja kuituihin sitoutuneen kationisen polyakryyliamidin kanssa. [3]

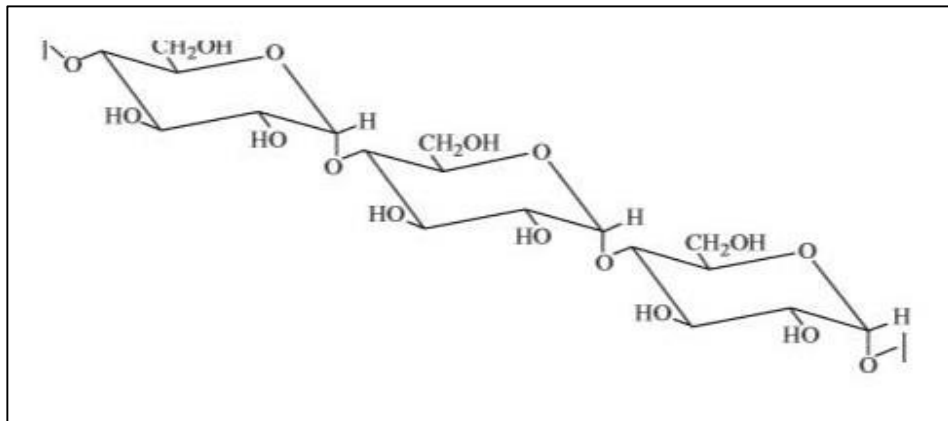
2.2.4 Tärkki

Tärkkiä käytetään yleisesti kuivalujuuden nostamiseen paperissa. Tärkin raaka-aine on kasvitärkkelys, jota muodostuu kasvien tuottamana. Fotosynteesissä syntyy glukoosia, jonka kasvi edelleen siirtää varastoon ja muodostaa polymeroimalla glukoosia, joko selluloosaa tai tärkkelystä. Selluloosa on paperikuitujen tärkein komponentti. Selluloosan ja tärkkelyksen ero on niiden polymeroitumistavassa. Selluloosa on β -polymeroitunutta,

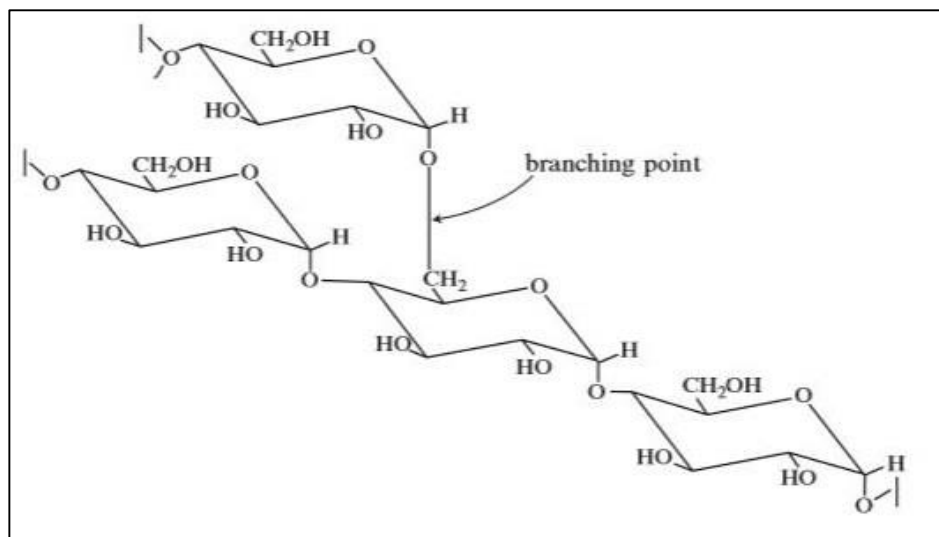
kun taas amyloosi on α -polymeroitunutta. Amylopektiini on haaroittunut ja saattaa muodostua jopa neljästä miljoonasta glukoosimolekyyliin. Amylopektiinit ovatkin luonnonpolymeereistä kaikkein suurimpia. Selluloosan, amyloosin ja amylopektiinin rakenteelliset erot näkyvät kuvista 12, 13 ja 14. [1]



Kuva 12. Selluloosan molekyylirakenne. [1]



Kuva 13. Amyloosin rakenne. [1]



Kuva 14. Amylopektiinin rakenne. [1]

Paperiteollisuudessa käytetty tärkki vaihtelee raaka-aineen mukaan, tähän vaikuttavat halutut ominaisuudet ja raaka-aineen hinta. [1, 3] Peruna-, tapioka-, vehnä- ja maissitärkke-

lys ovat esimerkkejä paperikoneella käytetyn tärkein raaka-aineista. Amyloosin ja amylopektiinin osuuksia eri tärkeille on vertailtu taulukossa 1. DP kuvaa lukemana polymeeroitumisastetta, ts. miten monesta monomeeristä ketju koostuu.

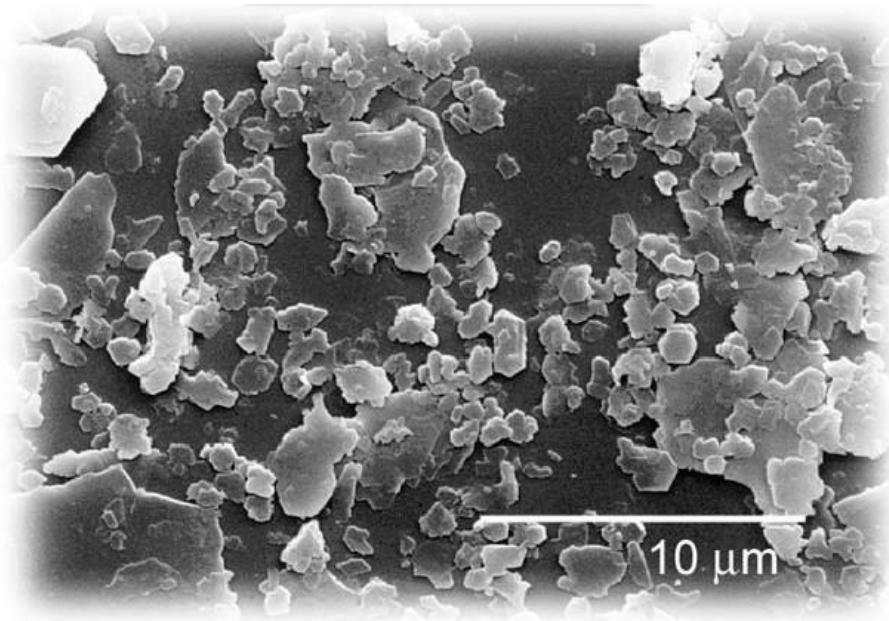
Starch	Amylose	Amylopectin	Amylose DP	Amylopectin DP
Potato	21	79	3,000	2,000,000
Maize	28	72	800	2,000,000
Wheat	28	72	800	2,000,000
Tapioca	17	83	3,000	2,000,000
Waxy maize	0	100	–	2,000,000

Taulukko 1. Eri tärkkien koostumusten vertailua. [1]

Märän pään tärkki on yleensä kationista. Kationisuusaste vaihtelee haluttujen ominaisuuksien mukaan. Tärkki tuodaan paperitehtaalte tärkkelysjauheena, joka ensin lietetään ja sitten keitetään tärkkikeittimellä valmiiksi tärkiksi, joka annostellaan paperikoneelle. Tärkillä voidaan vaikuttaa prosessin varaustilaan ja ensimmäiset silikaretentiojärjestelmät perustuivat yhteistoimintaan tärkein kanssa. Kuidun pintaan sitoutunut kationinen tärkki reagoi anionisen silikan kanssa muodostaen komplekseja. Tärkkiä käytetään kuitenkin LWC-koneilla yleisesti kuivalujuuden nostajana, eikä niinkään retentiokomponenttina [6]. Tärkein annostelussa on tärkeitä valita annostelupaikka oikein sen mukaan halutaanko tärkillä vaikuttaa kuivalujuuteen vai retentioon. Yleensä tärkki annostellaan määrässä päässä lähelle konesäiliötä, jotta tärkein reagointiaika kuitujen kanssa on tarpeeksi pitkä. [1, 3] Tällä on monilla koneilla saatu parempia lujuusarvoja.

2.2.5 Täyteaineet

Täyteaineita käytetään paperinvalmistuksessa paperin ominaisuuksien parantamiseen. Täyteaineet ovat lisäksi yleensä puukuitua halvempi raaka-aine, joten paperin valmistuksen kustannuksia saadaan pienennettyä. Täyteaineet ovat joko synteettisiä tai luonnon mineraaleja. Käytetyimmät täyteaineet ovat kaoliini ja kalsiumkarbonaatti, vähemmän käytettyjä ovat titaanidioksidi, talkki ja amorfiset silikaatit. Kalsiumkarbonaatti ei kestä happamia olosuhteita, joten täyteaineena sitä käytetään neutraalin prosessin paperikoneilla. Täyteaineita käytetään paperin painettavuuden, vaaleuden, opasiteetin ja formaation parantamiseen. Täyteaineen aiheuttamat optiset muutokset paperissa muodostuvat täyteaineen kemiallisen koostumuksen, partikkelikokojakauman, taitekertoimen ja partikkelien muodon perusteella. [1, 3]

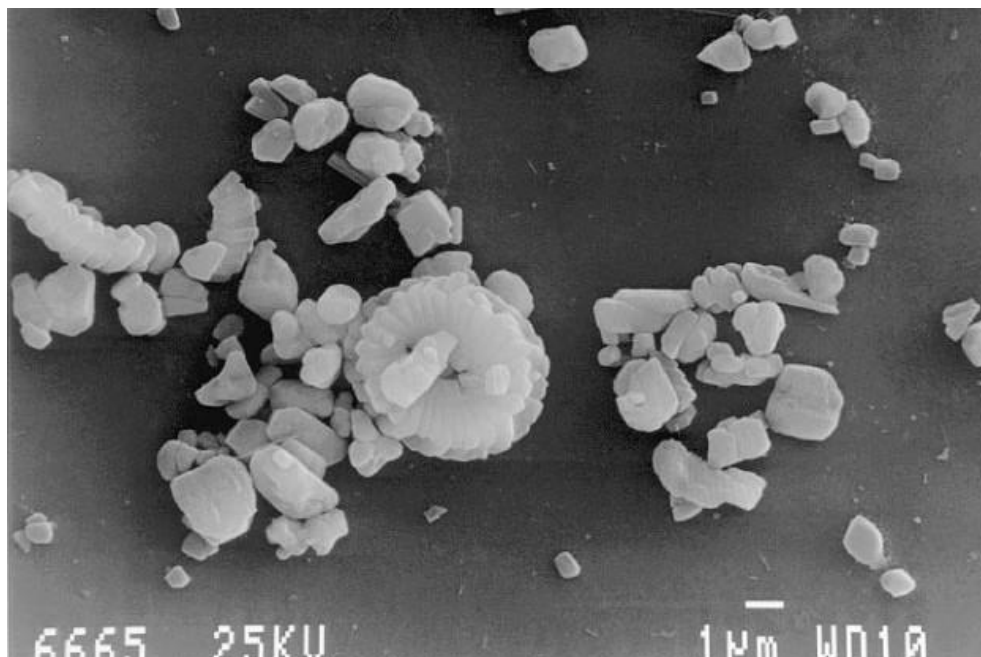


Kuva 15. Mikroskooppikuva kaoliinista. [2]

Savi, josta yleensä puhutaan kaoliinina täyteainetta tarkoitettaessa, on yleinen täyteaine joka kemialliselta koostumukseltaan on pääosin piidioksidia ja alumiinioksidia sekä pienempinä määrinä rauta(III)oksidia, titaanidioksidia ja kaliumoksidia. Myös bentoniitti on savea, joskin sitä käytetään yleisemmin retentioaineena, eikä niinkään täyteaineena. Kaoliinin päämineraali on kaoliniitti ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Kaoliniitti on rakenteeltaan heksagonaalinen levymäinen alumiinisilikaatti. [3]

Talkki on varsin yleinen silikaattimineraali, joskin puhtaat esiintymät ovat harvinaisia. Talkkia saadaan Suomessa vuolukivestä. Talkki on kiderakenteeltaan monokliinista magnesiumsilikaattia ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) ja muodoltaan levymäinen lamellirakenne. Talkkia voidaan käyttää prosessissa myös pihkan absorboijana, sillä hydrofobisen luonteensa vuoksi se sitoutuu hyvin hydrofobisen pihkan kanssa. Toisaalta talkki voi sitoa myös ilmaa prosessiin joka näkyy vaahtoamisena. [3]

Kalsiumkarbonaattia käytetään täyteaineena kahdessa muodossa, luonnollisena jauhetuna (GCC) ja synteettisenä saostettuna (PCC). GCC on näistä edullisempaa, mutta tummempaa ja partikkelijakaumaltaan ja kooltaan epätasaisempaa. GCC:tä saadaan luonnosta kalkkikivestä, liitukivestä ja marmorista. PCC on synteettinen kalsiumkarbonaatti, joskin lähtöaineena toimii murskattu kalkkikivi. Kalkkikivi kalsinoidaan polttamalla jolloin syntyy kalsiumoksidia eli poltettua kalkkia. Poltetu kalkki sammutetaan vedellä, jolloin muodostuu kalsiumhydroksidiliete, johon hiilidioksidikaasua johtamalla saadaan muodostumaan kalsiumkarbonaattikiteitä. PCC:n kokoon, muotoon ja ominaisuuksiin pystytään vaikuttamaan tuotantoprosessin olosuhteilla. [1, 2, 3, 6]



Kuva 16. Mikroskooppikuva kalsiumkarbonaatin kiderakenteesta. [2]

Täyteaineiden käyttö lisää retentioaineiden käyttötarvetta, sillä täyteaineiden lisäys vähentää mahdollisten kuitusidosten määrää paperissa. Huonolla täyteaineiden retentoitumisella voidaan aiheuttaa myös paperikonekudosten kuten viirojen ja huopien nopeampaa kulumista. Täyteaineen huono sitoutuminen paperiin saattaa myös tukkia paperikonekudoksia, kun retentoitumattomat täyteainepartikkelit siirtyvät esimerkiksi puristimella huopaan ja tukkivat huovan. Tämä näkyy heikentyneenä vedenpoistona. Esimerkiksi kalsiumkarbonaattia täyteaineena käytettäessä, huopaa voidaan käsitellä happamalla liuoksella, joka liuottaa huovan huokosista kalsiumkarbonaattihiukkaset. Tässä menetelmässä tulee kuitenkin pitää huoli, ettei liuoksen pH ole liian matala, sillä liian matala pH polttaa huovan pintaa näin pilaten huovan. [1, 3]

Kalsiumkarbonaatin hajoaminen happamissa olosuhteissa kalsium- ja karbonaatti-ioneiksi saattaa aiheuttaa ongelmia. Esimerkiksi paperikoneen vesien käyttö hiomon tai hiertämön hakuvesinä saattaa aiheuttaa oksalaattisaostumia. Neutraaleillakin koneilla saattaa esiintyä paikallisia matalampia pH:n alueita, esimerkiksi seisomaan jääneessä massassa, jonka pH laskee bakteerien biologisen toiminnan takia. Tällöin kalsiumkarbonaatti voi liueta. Kalsiumioni reagoi puussa ja kuoressa luonnostaan esiintyvän oksalaatti-ionin muodostaen kalsiumoksalattia, joka on liukenematon suola. Tämä aiheuttaa puhtausongelmia ja lämmönvaihtimien tukkeutumista. Paperiradassa kalsiumoksalattikiteet saattavat aiheuttaa reikiä tai painojäljen heikkenemistä oksalaattikiteen kohdalla. [19, 20] Lisäksi kalsium-ionit voivat puukuitujen hartsin sisältämien rasvahappojen kanssa muodostaa saippuamaisia tahmoja [21]. Tämä on esimerkki kalsiumkarbonaatin ja paperinvalmistuksessa esiintyvän liuenneen ja kolloidisen aineksen haittavaikutuksesta.

Kitaformerikoneilla, joissa vedenpoisto tapahtuu lähes yhtä suurena paperiradan kummaltakin puolelta formeriosalla, z-suuntainen paperin koostumus on yleensä sellainen,

että täyteainepitoisuus on suurempi paperin pohjassa ja pinnassa kuin keskellä paperia. Tätä pystytään kuitenkin oikeilla imuparametreilla ja nykyaikaisilla formeriyksiköillä hallitsemaan hyvin. Pinnan täyteainepitoisuuden nousulla on positiiviset vaikutukset painojälkeen, mutta kalanteroinnissa ja painatuksessa tämä saattaa aiheuttaa pölyämistä. LWC-paperissa pohjapaperin pölyäminen ei useimmiten ole ongelma, sillä päällystyspasta sitoo suurimman osan pohjapaperin pölystä itseensä. [1, 3]

2.2.6 Fiksatiivit ja dispergointiaineet

Kuitumassassa on usein mukana anionista häiriöainesta, joka saattaa olla peräisin päällystetystä hylystä, valkaisusta ja huonosti retentoituneista käytetyistä kemikaaleista. Tämän lisäksi kierrossa voi olla suoloja jotka nostavat prosessiveden johtokykyä ja häiritsevät retentioaineiden toimintaa. Erityisesti päällystyspastasta tulevat häiriöaineet saattavat aiheuttaa ongelmia retentoitumisessa ja kiertovesiin kumuloituessaan. Tämän anionisen häiriöaineksen vaikutusta voidaan kuitenkin estää käyttämällä fiksatiiveja ja dispergointiaineita. Päällystettyä hylkyä voidaan käsitellä esimerkiksi alunalla tai polyalumiinikloridilla. Tämä sitoo anionista häiriöainesta kuituihin. Toinen keino on käyttää lyhytketjuisia, korkean varauksen omaavia kationisia polymeerejä, kuten poly-DADMACia, polyamiinia, polyetyleni-imiiniä tai polyvinyyliamiinia. Kaikkien fiksatiivien käyttö edellyttää tarkkaa tutkimista, sillä koska ne tuovat voimakkaan kationisen kuorman märkään päähän, niillä voi olla myös haitallisia vaikutuksia. [1, 3] Yksi fiksatiivi, joka toimii toisella koneella loistavasti, ei välttämättä toimi toisaalla ollenkaan yhtä hyvin. Toimivuus on siis tapauskohtaista.

3. LWC-PAPERIN VALMISTUS

LWC-paperilla tarkoitetaan kevyesti, käytännössä aina molemmilta puolin päällystettyä paperia, jota käytetään useimmiten aikakauslehti- ja luettelopaperina. Lopputuotteen julkaisumäärät ovat yleensä suuria ja ne painatetaan joko offsetpainolla tai syväpainolla. LWC-paperin raaka-aineena käytetään 50–70 % mekaanista massaa, joko hioketta (PGW tai GW) tai hierrettä (TMP tai CTMP). Toinen raaka-aine on sellu, jota lisätään takaamaan paperin riittävä vahvuus, jotta ajettavuus säilyy päällystyksessä ja painokoneilla. Mekaanista massaa sisältävien paperien etuja ovat korkea opasiteetti, hienopaperia matalampi hinta ja hyvä painettavuus. Mekaanisen massan huonoja puolia ovat paperin kellastuminen, jos paperi altistuu pitkiä aikoja UV-säteilylle. Näin LWC-paperia ei tulisi käyttää lopputuotteissa, joiden elinkaari on pitkä. LWC-paperit kilpailevat ominaisuuksiltaan SC-paperien ja kaikkein korkealaatuisimmat LWC-paperit myös päällystettyjen hienopaperien kanssa. [22]

LWC-papereissa päällystettä on 5–12 g/m²/puoli. Paperin kokonaisgrammapaino vaihtelee 39–80 g/m². LWC-papereilla kiiltoa voidaan parantaa superkalanteroinnalla paperi päällystyksen jälkeen. Mattapintaa haluttaessa myös soft-kalanterointia voidaan käyttää. LWC-pohjapaperin tuhkapitoisuus on yleensä 4–10 %. Tuhkaa paperiin saadaan joko erillisellä täyteaineella tai päällystetyn hyllyn mukana hylkykierron kautta. Päällystyspatsassa käytetään useimmiten kaoliinia, kalsiumkarbonaattia tai talkkia, mutta myös muita pigmenttejä voidaan tarvittaessa käyttää opasiteetin ja vaaleuden parantamiseksi. [22]

3.1 Mekaaninen massa

Mekaanisella massalla tarkoitetaan massaa, joka on tuotettu joko hiomalla tai hiertämällä. Hiomossa puut painetaan vaakasuunnassa pyörivää hiomakiveä vasten, jolloin mekaanisen voiman vaikutuksesta puukuidut irtoavat toisistaan. Hierteessä puuhaketta syötetään pyörivien terien väliin, jolloin puukuidut hiertyvät irti. Mekaanisen massan etuja selluun verrattuna ovat korkea saanto, 97–98 % ja massasta valmistetun paperin korkea opasiteetti jo matalillakin paperin neliömassoilla. Tämä johtuu mekaanisessa massassa olevasta hienoaineesta (Kuva 4). Selluun verrattuna mekaaninen massa on kuitenkin heikompa, joten LWC-paperissa on mukana sellua riittävien lujusominaisuuksien varmistamiseksi. Mekaanisen massan valkaisussa käytetään yleisesti kahta valkaisutapaa, joko ditioniitti- tai peroksidivalkaisua. Valkaisulla saadaan tavasta riippuen jopa 20 % ISO-vaaleuden nosto mekaanisessa massassa, joka on tärkeää erityisesti kaikkein korkeimman vaaleuden LWC-laatuja valmistettaessa. [23]

Mekaanisen massan hienoainetta

(mikroskooppikuva, suurennos 300 x)



Kuva 17. Mikroskooppikuva mekaanisen massan hienoaineesta. [2]

Mekaanista massaa, kuten selluakin jauhetaan ennen käyttöä. Tällä saadaan massan freeness laskemaan ja hienosäädettyä kuituominaisuuksia vielä juuri ennen paperikonetta. Samaten myös muutosten vaste nopeutuu ja saostamisen säätö hiertämöllä tai hiomolla helpottuu. Jauhatuksen vaikutukset kuituihin voidaan jakaa neljään pääkohtaan. Fibrillaatioon, hienoaineksen muodostumiseen, kuitujen lyhenemiseen ja kuitujen suoristumiseen. [2, 23]

Fibrillaatio tapahtuu kuidussa kahdellakin tavalla, ns. ulkoisen ja sisäisen fibrillaation avulla. Ulkoisessa fibrillatiossa paperikuidun kerrokset irtoavat toisistaan. [24] Tämä johtuu kuituun aiheutuvista jauhatuksen syklisistä puristusvoimista jauhimessa. Sisäinen fibrillaatio voidaan ajatella kuidun turpoamisena, joka lisää kuitujen pinta-alaa kuidun samalla muodostaessa pintaansa hydrofobista filmiä. Sisäisessä fibrillatiossa sisäiset sidokset ligniinin ja selluloosan, sekä ligniinin ja hemiselluloosan välissä katkeilevat. [25] Hienoainesta muodostuu ulkoisen fibrillaation ja kuitujen lyhenemisen vaikutuksesta. Hienoaines on kuidun primääri- ja sekundääriseinämästä irronneita kappaleita, joiden koko on yleensä alle 0,3 mm. Tällä hienoaineksella on positiivinen vaikutus kuitujen sitoutumiseen, mutta negatiivinen vaikutus veden poistoon. Pidempi ja tehokkaampi jauhatus lisää hienoaineksen määrää massassa. [23]

Kuitujen lyheneminen tapahtuu kun kuidun pituussuunnassa vaikuttava voima tulee liian suureksi. Tämä voi tapahtua joko jauhinterien suorasta leikkausvoimasta tai vedettäessä kuitua irti kuituverkosta. Kuiduttumisen ja jauhatuksen vaikutusten ennakointi on vaikeaa, joten säädöt tehdään yleensä massatestauksen, joko laboratoriossa käsin tehtävän tai on-line mitatun, tulosten perusteella jo jauhetusta massasta. [24] Metso Pulp Expert on esimerkki online-mittausyksiköstä, joka pystyy analysoimaan massanäytteestä mm.

freeneksen, vaaleuden ja sakeuden. [26, 27] Jauhatuksessa tapahtuva kuitujen suoristuminen laskee freenestä ja nostaa paperin kimmokerrointa ja vetolujuutta [28].

3.2 Sellu

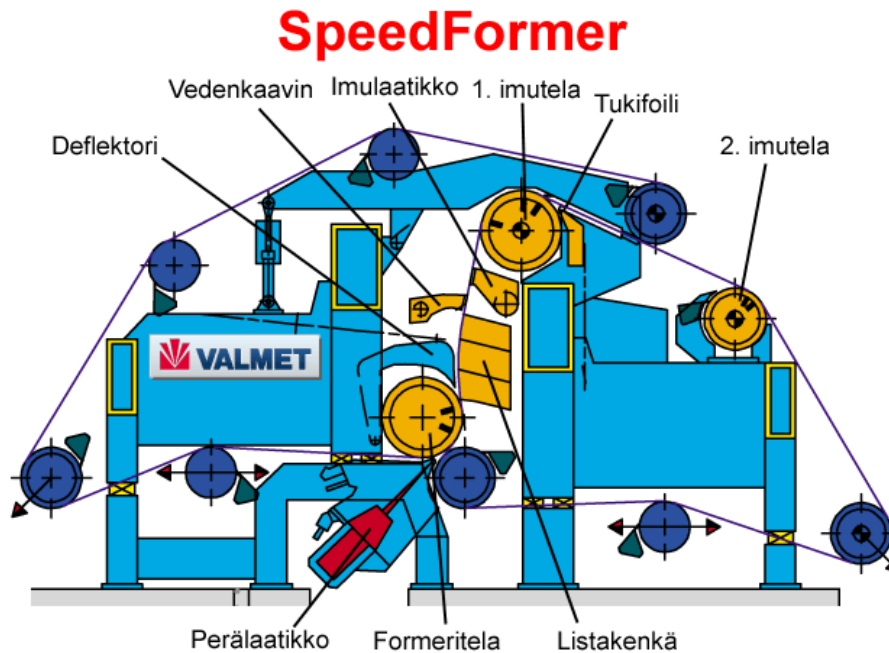
Mekaanisen massan lisäksi LWC-koneilla käytetään sellua tuomaan paperiin tarvittavaa lujuutta. Sellulla tarkoitetaan massaa, joka on keitetty sulfaattiprosessilla natriumhydroksidin ja natriumsulfidin avulla siten, että puukuituja yhdessä pitävä ligniini liukenee, ja kuidut irtoavat toisistaan. Tämä yritetään tehdä siten, että selluloosakuidut kärsisivät mahdollisimman vähän. Kuitenkin erityisesti keiton loppuvaiheessa saanto laskee. Keittoprosessin huono puoli mekaaniseen massaan verrattuna on huono saanto, n. puolet mekaanisen massan saannosta. Sellu on kuitenkin kuituominaisuuksiltaan ylivertaista mekaaniseen massaan nähden. Sellun retentio ja vedenpoisto paperista on yleensä paremmin hallittavissa kuin mekaanisen massan, johtuen pienemmästä hienoainespitoisuudesta. Keittoprosessissa ligniinin poistaminen kuiduista on aina edullisempaa kuin valkaisussa. Ligniinin määrää valkaisemattomassa sellussa kuvataan kappaluvulla. [2, 29]

LWC-paperin raaka-aineena käytetty sellu on aina valkaistua. Sellun valkaisussa on yhä enenevissä määrin siirrytty klooridioksidivalkaisuun. Täten saadaan ECF-sellua, jossa ei siis ole käytetty kloorikaasua valkaisussa. Tähän on siirrytty kloorivalkaisussa syntyvien orgaanisten klooriyhdisteiden tunnettujen terveys- ja haittavaikutusten myötä. Klooridioksidivalkaisussa orgaanisten klooriyhdisteiden muodostuminen on vähäisempää. [29, 30] Mikäli halutaan tuottaa TCF-laatuja, eli täysin kloorivapaata sellua, valkaisussa käytetään otsonia tai vastaavaa. Otsonin huonoja puolia ovat klooridioksidia korkeampi hinta ja tehottomuus poistaa massassa esiintyviä siirtymämetalleja, jotka voivat reagoida myöhemmin prosessissa. [30, 31] Otsonia voidaan myös käyttää valkaisussa yhdessä klooridioksidin kanssa [32].

3.3 LWC-paperikone

Nykyaikaiset LWC-paperikoneet ovat joko hybridi- tai kitaformerikoneita. Koska paperi on molemmiin puolin päällystettyä, tulisi myös pohjapaperin olla mahdollisimman vähän toispuolista. Puristinosa ja kuivatusosa ovat kokolailla samanlaiset kuin SC- tai hienopaperikoneillakin. Välikalanterointi on yleisesti käytössä LWC-paperinvalmistuksessa ennen päällystystä. Päällystys voidaan LWC-koneella suorittaa joko suoraan paperikoneella onmachine-päällystyskenä tai erillisellä päällystysasemayksiköllä.

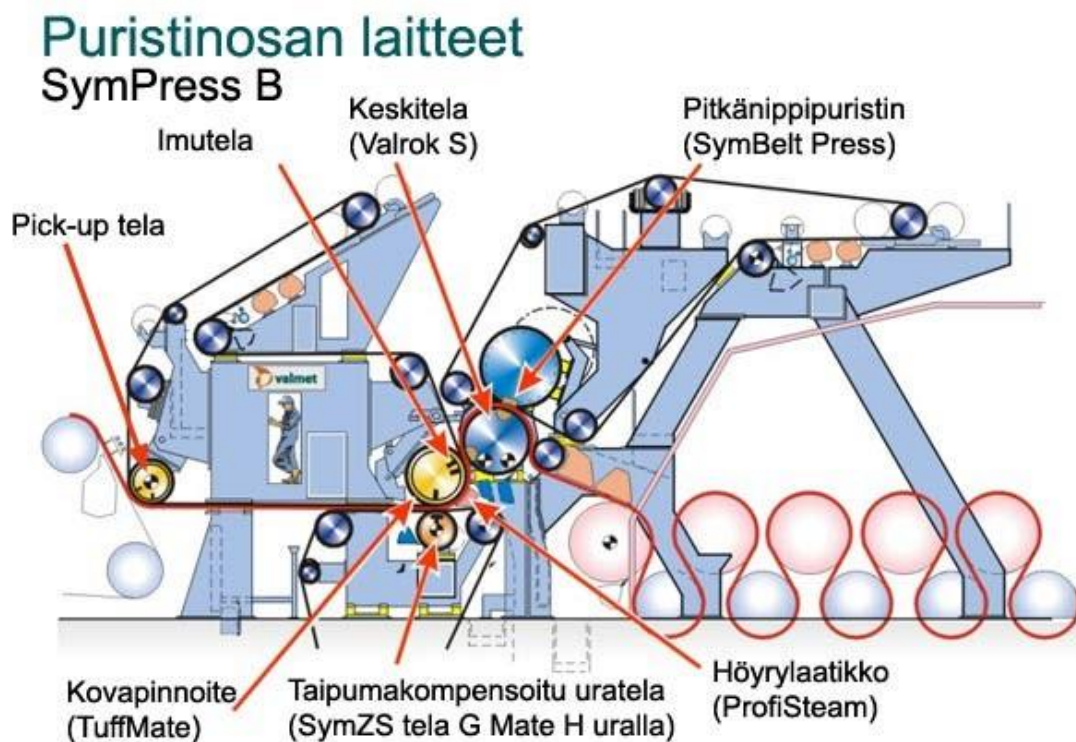
3.3.1 Formeriosa



Kuva 18. Esimerkki kitaformerista. [2]

Kitaformerilla muodostuvan paperin täyteainejakaumaa pystytään säätämään yli/aliperällä. Yliperällä ajettessa paperin täyteainejakauma pyrkii olemaan enemmän pintoihin keskittyvä kun taas aliperällä pystytään saamaan tasaisempi jakauma. Suihkuviirasuhde onkin kitaformerilla tärkeä säätöparametri. Kuvasta 18 voi nähdä varsin tyypillisen rakenteen kitaformerille. Nopeilla LWC-koneilla käytetään telalista-kitaformeria, jolla saadaan paras formaatio hyvällä ajettavuudella. Formeritelan jälkeen vettä on jo poistunut 70–80% perälaatikon kokonaisvirtaamasta. Telalista-kitaformeria jättää rainan keskiosan matalampaan sakeuteen. Keskikerroksen formaatioon voidaan vaikuttaa seuraavassa vaiheessa listakengän aiheuttamalla pulseeraavalla vedenpoistolla. Kitaformerissa initiaali-vedenpoisto tapahtuu hyvin lyhyellä matkalla, joten tämä asettaa korkeat vaatimukset käytettäville retentiokemikaaleille. Viiraveden ja perälaatikon sakeutta, varaustilaa, johdotkyä, sekä usein myös veteen sitoutuneen ilman määrää seurataan online-mittareilla. [2, 4, 33]

3.3.2 Puristinosä



Kuva 19. Esimerkki puristinosasta. [2]

Viiraosalta puristinosalle tultaessa paperirainan kuiva-ainepitoisuus on 17–20 %. Puristinosalla tästä mekaanisesti puristetaan vettä ja saadaan raina tiiviimmäksi. Kuvassa 19 on esimerkki puristinosan rakenteesta. Liian raju vedenpoisto saattaa aiheuttaa paperin z-suunnassa epätasaisen jakauman ja heikentää palstautumislujuutta, pinnan tasaisuutta ja aiheuttaa markkeerausta rainaan. Puristinosalla muutettavia parametrejä ovat nippipaineet, puristinosan muoto, käytetyt lämpötilat ja huovan tyyppi. Saapuvan rainan kuiva-ainepitoisuus tulee ottaa huomioon. Leveillä koneilla CD-suuntainen kosteusprofiili on myös tärkeä tarkasteltava parametri. [2]

3.3.3 Kuivatusosa ja välikalanterointi

Kuivatusosalle saavuttaessa paperirainan kuiva-ainepitoisuus on n. 50 %. LWC-koneen kuivatusosa on perinteinen monisyylinterinen kuivatusosa. Nykyaikaisilla LWC-paperikoneilla on siirrytty yksiviiravientiin kuivatusosan alkupäässä ja kaksiviiravientiin loppupäässä. Kuivatusosalla kuivatukseen vaikuttavat mm. kuivatussyylinterien höyrynpaineet, aika jonka paperi on kontaktissa kuivatussyylinterin kanssa (paperin ja viiran peittokulma), kosteus ja lämpötila taskuissa, sekä paperin valmistuksessa käytetty massalaatu ja paperin neliömassa. [34] Päänviennissä käytetään paljon edelleen narullista päänvientiä, vaikka myös naruttomien päänvientijärjestelmien määrä LWC-koneilla on kasvanut.

Kuivatusosan jälkeen paperiraina LWC-koneilla yleensä kalanteroidaan, jotta paperin pintaominaisuudet päällystystä varten olisivat paremmat. Kalanteroinnissa pinnan karheus pienenee, jolloin päällystyspastan applikointi paperirataan onnistuu paremmin. [35]

3.3.4 Paperin päällystys ja superkalanterointi

Päällystys voidaan tehdä joko online- tai offline-päällystyksenä. Online-päällystyksessä paperia ei rullata ennen päällystystä, vaan kalanterilta paperirata ohjataan suoraan päällystysasemalle. Päällystykseen voidaan käyttää erilaisia tekniikoita, kuten sivelytela-, suutin- tai lyhytviipymäapplikointia.

Sivelytela-applikoinnissa päällystyspasta nostetaan sivelytelalla vastatelaan vasten kulkevalle paperiradan alapinnalle. Sivelytela-applikoinnin hyviä puolia ovat pitkän applikointiajan ja korkean nippipaineen aiheuttama tehokas pastan paperiin tunkeutuminen. Näin korkeammatkin päällystymäärät ovat tehokkaasti hallittavissa, miinuksena on kaavariteillä tarvittava voimakas teräpaine. [2, 35]

Suutinapplikoinnissa päällystyspasta tuodaan paperirataan suuttimen kautta. Etuna sivelytela-applikointiin verrattuna on, ettei pyörivää telaa tarvita ja tämä mahdollistaa suuremmat ajonopeudet. Myös applikointipainepulssi on pienempi, joka parantaa ajettavuutta. [2, 35]

Lyhytviipymäapplikoinnissa päällystyspasta ohjataan rataa ennen päällystysterää olevaan applikointikammion kautta. Vastatelaan vasten pyörivä paperirata muodostaa kammion yhden sivun. Paperiradan liike aiheuttaa kammioon turbulenssia ja ylimäärä päällystyspastasta virtaa takaisin konekiertoon paperiradan ja säätöreunan kärjen välisestä raosta. Lyhytviipymäapplikointi on uusilla nopeilla LWC-koneilla yleisin päällystystapa. [2, 35]

Päällystys suoritetaan LWC-paperilla käytännössä aina molemmin puoleisesti. Päällystysasemia on näin ollen kaksi. Kummankin päällystysaseman jälkeen paperi kuivataan ensin infrapunakuivaimilla, joiden jälkeen perinteisellä sylinterikuivauksella. Mikäli päällystysasemia on useampia per paperin puoli, päällystymäärät kasvavat korkeammiksi ja tässä tapauksessa puhutaan yleensä MWC- tai HWC-papereista. [2, 22, 35]

Päällystyksen jälkeen paperi kalanteroidaan pinnan viimeistelyn ja tasoittamisen, sekä halutun kiillon saamiseksi. Superkalanterissa paperirata ohjataan kuumien sylinterien muodostamien nippien välistä, joita superkalanterissa voi olla viidestä kahdeksaan. LWC-koneilla käytettyjen superkalantereiden yleisin nippimäärä on 5-6. Paperin ominaisuuksia voidaan säätää kalanterin telojen lämpötilaa ja nippipaineita muuttamalla. [2, 22, 35]

3.3.5 Päälystyspasta

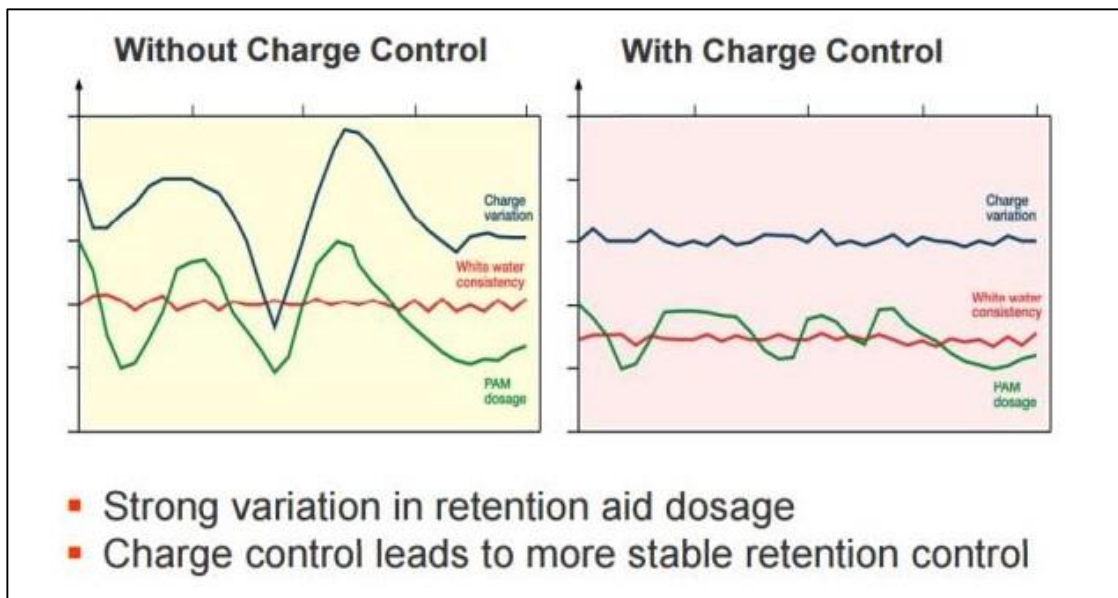
Koska jo paperiin applikoitu päälystyspasta kiertää päälystetyn hyllyn mukana takaisin märkään päähän ja sen mukanaan tuomat aineet vaikuttavat retentioon, tarkastellaan päälystyspastan koostumusta. Päälystettyä hylkyä syntyy mm. rullaimen pulpperilla reunanauhan leikkuusta ja pituusleikkureilla. Päälystyspasta koostuu pigmenteistä, sidosaineista, paksuntajista, muista apuaineista ja vedestä.

Kaoliini ja kalsiumkarbonaatti ovat yleisimmin LWC-käytössä olevat pigmentit. Titaani-dioksidia ja alumiinisilikaattia, joita käytetään erikoispainopapereissa, ei juuri käytetä johtuen niiden korkeasta hinnasta suhteessa kaoliiniin ja kalsiumkarbonaattiin. Sidosaineet ovat tyypillisesti veteen liukenemattomia latekseja, kuten styreenibutadieenia, polyvinyyliasetaattia tai akrylaattipolymeereja. Paksuntajilla pyritään vaikuttamaan veden retentioon ja pastan reologiaan. Tyypillisin paksuntaja on karboksimeetyliselluloosa (CMC). Myös erilaisia synteettisiä paksuntajia käytetään, joskin ne ovat yleensä kalliimpia kuin CMC. Pastoissa käytetään myös pieniä määriä biosidia mikrobiologisen toiminnan hallitsemiseksi. Myös niin sanottuja voitelukemikaaleja käytetään pastan käyttäytymisen parantamiseksi. Pastareseptejä on olemassa lukuisia erilaisia, joilla vaikutetaan yleensä pastan visuaalisiin ja näin ollen lopputuotteen visuaalisiin ominaisuuksiin. Päälystyspastan kuiva-ainepitoisuus applikoitaessa on 40–60%. [3, 22, 35]

Pulpperoitaessa päälystettyä paperia pasta hajoaa pieniksi partikkeleiksi. Kaikki lateksit ovat hydrofobisia ja voimakkaasti anionisia. Tämä tuo päälystetyn hyllyn kautta anionista kuormaa märkään päähän ja sidosaineet voivat aiheuttaa tahmoja yms. agglomeraatteja. Tahmat puolestaan voivat tukkia viiroja ja aiheuttaa reikiä rataan, joka johtaa ratakatkoihin erityisesti päälystysasemilla. Tällaisia tahmoja LWC-koneella pyritään vähentämään käyttämällä fixatiiveja. [3]

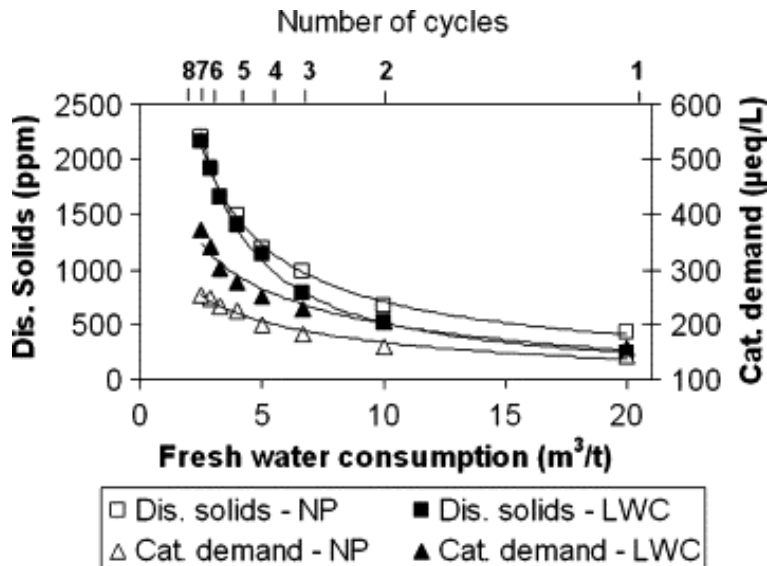
3.4 Vesikierto sekä liuennut ja kolloidinen aines

Paperikoneen vesikierto on tärkeä osa paperinvalmistusta, sillä raakaveden käyttöä pyritään ympäristösäädösten ja taloudellisten näkökulmien mukaan pitämään mahdollisimman pienenä. Vesikierron sulkemisen suurin rajoittava tekijä on vesikiertoon kumuloituva liuennut ja kolloidinen materiaali (DCM).



Kuva 20. Varauksen muutoksen merkitys retentioaineiden kulutukseen. [37]

Kuitu- ja muu kiintoaines on helppoa eritellä vesikierrosta tavanomaisten puhdistusmenetelmien, kuten pyörrepuhdistuksen tai flotaation avulla, mutta kolloidinen ja liuennut hienoaaines jää helposti kiertämään prosessivesiin. DCM:n lähteenä ovat prosessikemikaalit, täyteaineet, kuiduista muokkauksessa irronnut ja liuennut aines sekä raakaveden mukana tuleva aines. Tämän määrä riippuu vedenkierron sulkemisasteesta ja DCM:n sitoutumisesta kuituihin ja muuhun kiinteään sulpussa olevaan ainekseen. DCM vaikuttaa negatiivisesti paperinvalmistuksessa mm. heikentämällä retentiota, lisäämällä vaahtoamista ja mikrobiologista toimintaa, sekä aiheuttamalla saostumia prosessilaitteisiin. Usein paperikoneilla puhutaan prosessin varauksesta tai varaustiheydestä (cationic demand), joka voidaan määrittää titraamalla prosessivesinäyte [3, 36] kationisella aineella, kuten polyDADMACilla. [37] Tämä antaa tuloksen $\mu\text{eq/l}$ (mikroekvivalentti/litra), joka kuvaa kationisen varauksen määrää, joka prosessiin täytyy lisätä jotta päästäisiin nollavaraukseen. [3] Kuvassa 20 on esitetty varaustilan muutosten vaikutus viiraveden sakeuden mukaan säätyvään kationisen polymeerin annosteluun. Korkeampi kokonaisvaraus vie tehoa käytettävältä polymeerilta. Miranda *et al.* ovat tutkineet [36] vesikierron sulkemisen vaikutusta liuenneeseen ainekseen ja varaukseen. Kuvassa 21 on esitetty sanoma-lehtikoneen (NP) ja LWC-paperikoneen vesikiertoon kohdistuvat vaikutukset.



Kuva 21. Sulkemisasteen vaikutus varaukseen ja prosessivesiin liuenneen aineksen määrään. [36]

Mekaaninen massa on suurin yksittäinen DCM:n lähde, jollei kierrätysmassaa oteta huomioon. Määrä saattaa massalaadusta ja jauhatusasteesta riippuen vaihdella 2–5 kg/ton. Peroksidivalkaisu lisää DCM:n määrää massassa. Sellussa DCM:n määrä ei ole yhtä suuri ja määrä on riippuvainen massan pesun tehokkuudesta. Kuivattua sellua raaka-aineena käyttävällä paperikoneella sellun kautta tuleva DCM-kuorma on putkisellua pienempi, koska vesi on käytännössä haihdutettu pois. [3, 36] Täyteaineet ja pigmentit eivät juuri tuo orgaanista materiaalia vesikiertoon ja ovat vesiliuoksessa varsin inerttejä, kalsiumkarbonaattia lukuun ottamatta (kts. 2.2.5 Täyteaineet). Mikäli koneella käytetään dispergointiaineita, ne voivat kumuloituessaan aiheuttaa ongelmia voimakkaan anionien pinta-varauksensa takia häiriten kationisia retentioaineita. Myös alunan (alumiinisulfaatti) liiallinen annostelu voi aiheuttaa ongelmia pH:n laskun vuoksi. Tämä näkyy erityisesti neutraalin prosessin paperikoneilla. [3, 36]

4. TAPAHTUMATUTKIMUS

Koeajo suoritettiin suurella LWC-paperikoneella, jonka lopputuote menee isolta osalta aikakauslehtipaperiksi. Silikaa on käytetty menestyksekkäästi muilla LWC-koneilla, joten tämä oli yksi iso syy, miksi asiakas halusi lähteä testaamaan silikaa bentoniitin tilalla. Koeajo aloitettiin 10.2. klo 9:00. Raaka-aineena paperikone käyttää mekaanisena massana TMP:n ja hiokkeen seosta, joka on peräisin kuusesta. TMP:n osuus käytetystä mekaanisesta massasta on 90–100%. Sellun osuus massasta on 14–32% riippuen lajista ja paperin grammapainosta. Sellu on mäntysellua. Paksummilla lajeilla sellun osuus on pienempi. Kone toimii neutraalissa pH:ssa, prosessin keskimääräisen pH:n ollessa 7,8–8. Koeajon alkaessa kone ei käyttänyt tuoretäyteainetta. Päälystetyn hylyn kautta paperiin tulee kuitenkin kalsiumkarbonaattia, joka riippuu hylyn annostelumäärästä ja käytetystä päälystetyn ja päälystämättömän hylyn suhteesta. Pohjapaperin tuhkapitoisuus koeajon aikana vaihteli 4–9% välillä. Valmiin paperin neliöpaino vaihtelee 48–70 g/m². Tarkoituksena oli varmistaa silikan toimivuus retentioaineena ja korvata bentoniitti. Koeajon jatkuessa tuhkapitoisuuden noston mahdollisuutta yritettiin selvittää annostelemalla kaoliinia. Kaoliinin annostelu tapahtui peränsyöttöpumpun imupuolelle. On huomattavaa, että jo 0,5 % tuhkapitoisuuden nousu tuoretäyteaineella tässä tapauksessa riittäisi kattamaan koko retentiojärjestelmän (silika ja polymeeri) kustannukset. Tämä perustuu arvioihin keskimääräisistä raaka-aineiden ja kemikaalien hinnoista.

4.1 Koeajon suunnittelu

Koeajon suunnittelu aloitettiin tekemällä yleiskartoitus paperikoneella. Yleiskartoituksessa kerättiin tiedot käytössä olevista paperikemikaaleista ja niiden käyttömääristä, sekä annostelupaikoista. Oleellisena osana koeajon suunnittelua on myös paperikonehenkilökunnalle esitetyt kysymykset mahdollisista ongelmista ja tulevista kehityskohteista. Näitä verrattiin muihin vastaaviin paperikoneisiin ja näiden kemikaaleihin ja käyttömääriin. Tämän jälkeen paperikoneen henkilökunnan luvalla tehtiin retentiovastekokeet laboratoriossa. Yleisimmin paperikoneen retentiota ja vedenpoistoa koeajosuunnittelussa simuloidaan DDA- ja DDJ-laitteistolla. Tämän koeajon suunnittelu tehtiin DDA:lla.

DDA (Dynamic Drainage Analyzer) on laitteisto, joka koostuu sekoitusastiasta (vetoisuus yksi litra), jonka pohjalla on viira. Kuvassa 22 näkyy tyypillisen DDA-laitteiston kokoonpano. Sekoitusastiaan annostellaan massaa, joka on koostumukseltaan mahdollisimman lähellä perälaatikkomassaa. Tämä tehdään keräämällä massajakeet joko suoraan annostelusäiliöistään (mekaaninen massa, sellu ja hylky) tai ottamalla esimerkiksi konemassasäiliöstä valmista massaa. Massa laimennetaan oikeaan sakeuteen sopivalla suodoksella (sama suodos, kirkas suodos) tai vastaavalla. Tutkittavasta kohteesta liittyen massa voidaan annostella valmiiksi täyteaine. [3]



Kuva 22. DDA-laitteisto. [40]

Massaa sekoitetaan laitteistoon integroidulla sekoittimella. Sekoittimen kierrosnopeus on säädettävissä, jotta pystytään simuloimaan erilaisilla paperikoneilla vaikuttavia erisuuruisia leikkausvoimia. Sekoitusastian sisäreunoilla on lisäksi lamellit, jotka lisäävät turbulenssia astiassa. Astian pohjalla oleva viira on vaihdettavissa. Viira voidaan vaihtaa tiheämpään tai harvempaan paperikoneella käytettävän viiratyypin mukaan. Testattavat kemikaalit annostellaan oikeilla suhteilla oikeisiin aikoihin annostelupaikkojen mukaisessa järjestyksessä. Esimerkiksi tärkki 20 sekuntia ennen sekoituksen päättymistä, polymeeri 10 sekuntia ennen ja silika 5 sekuntia ennen sekoituksen päättymistä.

Sekoituksen päätyttyä sekoittaja nousee pois astiasta, pohjan sulkeva mäntä laskeutuu ja alipaineen avulla suodautetaan vesi viiran läpi. Viiravesi poistuu alipaineen imussa erilliseen astiaan. Tietokone mittaa alipainetta, jolloin laitteistoon liitetyn tietokoneen näytöltä voidaan lukea suodautumisaika ja viiralle muodostuneen ”rainan” permeabiliteetti. Suodautuneesta viiravedestä voidaan mitata sameus hienoaineretention päättelemiseksi. Suodautumisaika kertoo vedenpoiston tehokkuudesta. Viiralle syntyneestä rainasta voidaan tarvittaessa myös mitata formaatiota. Kemikaaliannoksia ja esimerkiksi annostelujärjestystä muuttamalla voidaan valita paras yhdistelmä, jonka perusteella koeajohdotus tehdään.

DDJ (Dynamic Drainage Jar) on DDA:ta yksinkertaisempi laitteisto, joka koostuu sekoitusastiasta, sekoittajasta ja viirasta. DDA:ssa ei käytetä alipainetta, vaan massa suodattuu vapaasti kemikaalien lisäämisen ja sekoituksen jälkeen. DDJ on hyvä hienoaineretention määrittelyyn, mutta formaatiosta ja vedenpoistosta DDJ ei anna informaatiota. [3]

4.2 Koeajon toteutus

Silikan annostelu koeajossa tapahtui erillisellä annostelupumpulla. Annostelupumppu on yleensä ruuvi- tai mäntätoiminen. Ruuvipumpun etuna on tasaisempi tuotanto, joka ei pulseeraa ja näin ollen aiheuta häiriöitä epätasaisella virtauksella. Piiskavesi otettiin kemiallisesti puhdistetun veden liitännästä, joka on yleinen piiskaveden lähde kemikaaleja annosteltaessa. Varastosäiliönä koeajon alussa toimi kolme yhteen liitettyä konttia, mutta teknisen toiminnan varmistuttua silikasuspensio tuotiin tehtaalle tankkiautolla, josta purku tapahtui paperikoneen kellarissa vapaana olleeseen 25 m³ säiliöön. Annostelupumppu on invertteriohjattu ja se on kytketty paperikoneen käyntitietosignaaliin (peränsyöttöpumpun käyntitietoon) sekä koneen pohjapaperituotantotietoon, joiden perusteella pumppu käynnistyy ja annostelun säätö tuotannon (t/h) mukaan tapahtuu.

Koeajossa käytetty annostelujärjestys oli kationinen polymeeri ennen konesihtiä ja silika konesihdin jälkeen. Polymeerin ja silikan käyttömäärien muutokset koneella tehtiin manuaalisesti viiraveden sakeuden tasojen mukaan. Koneella on käytössä Kajaani RMI online-retention mittauslaite. Tärkin annostelu koneella oli lajikohtaista ja lisäksi paperin laboratoriossa mitattavan palstautumislajuuden mukaan käyttömääriä saatettiin joko nostaa tai laskea. Tärkin annostelu tapahtui konesäiliöltä lähtevään massaan. Tärkin käyttömäärät koeajon aikana vaihtelivat 7,5–12,0 kg/t. Alunan annostelu koneella tapahtui konesäiliöön menevään massaan ja annosmäärä oli noin 1,6 kg/t. Kaikkein vaaleimmilla lajeilla annostellaan lisäksi optista kirkastetta 0,3 kg/t. Viirakaivossa olevan liuennon tärkin määrä vaihteli 25–50 mg/l ja viirakaivon varaus oli noin -200 – -300 µekv/l.

Viiraveden sakeus vaihtelee koeajokoneella normaaliajotilanteessa 5–6 g/l ja perälaatikkosakeus 10–12 g/l. Koneella on online-sakeusmittaus perälaatikon ja viiraveden sakeuden ja tuhkasakeuden mittaamiseen. Retentioaineiden annostelu tapahtui kuitenkin masamiehen harkinnan mukaan, eli viiraveden sakeuden säätö ei ole automaattista. Bentoniitin annostelu oli lähes vakio referenssimittauksissa, ollen 1,80–1,86 kg/t. Koska koeajo suoritettiin asiakkaan toiveiden mukaisesti kaupallisin perustein, ei prosessiparametrien säätö ja testaaminen puhtaasti tutkimusmielessä ollut mahdollista.

Koeajon aikana seurattavat suureet olivat:

- Paperilaji ja grammapaino
- Ajonopeus
- Polymeerin, bentoniitin, silikan, tärkin ja täyteaineen käyttömäärä
- Massan jakeiden osuudet: sellu, mekaaninen massa, hylky ja päällystetyn hyllyn suhde päällystämättömään
- Online- ja laboratoriomittaukset viirakaivon ja perälaatikon sakeuksista ja tuhkasakeuksista, retentiosta ja tuhkaretentiosta
- Pohjapaperin tuhkapitoisuus online-mittauksesta ja satunnaisesti katkon sattuessa esim. välikalanterille pohjapaperin tuhkapitoisuuden laboratoriomääritys

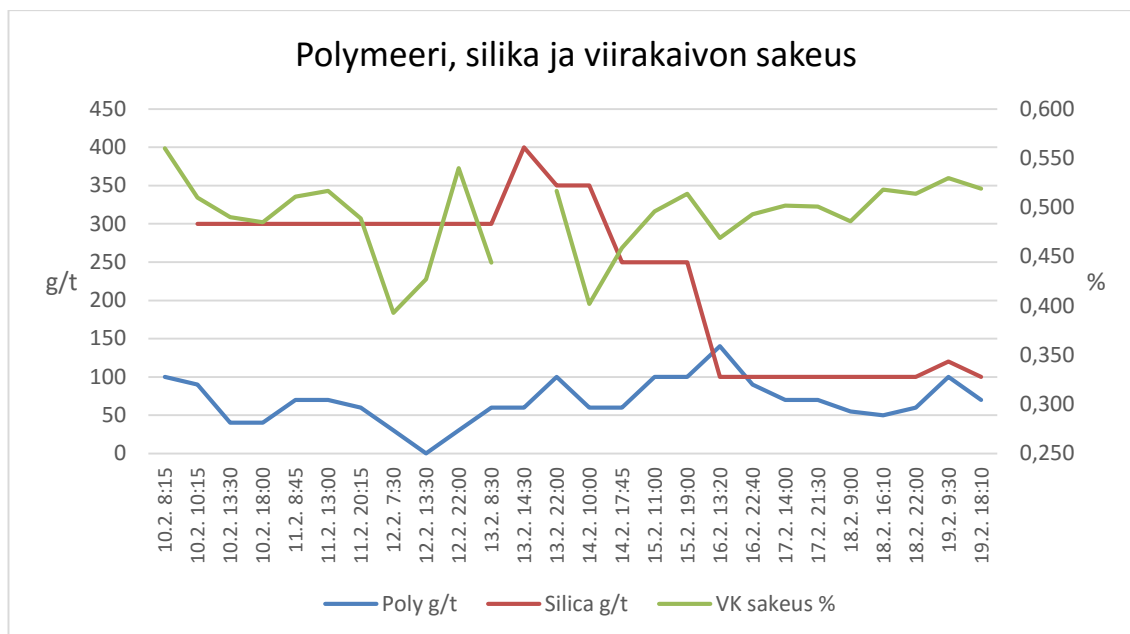
- Paperin palstautumisluku
- Höyrynpaine kolmannella kuivatusryhmällä
- 1.A ryhmän nopeuseroasetus

Retention käsimittaukset tehtiin laboratoriossa ISO-standardia 638:2008 mukaillen tuh-
kavapaalla suodatinpaperilla imusuppilon avulla [39]. Käytetty näytemäärä oli 300 ml
viiravettä tai perälaatikkomassaa. Valmiit näytteet kuivattiin 105 °C kuivatusuunissa mi-
nimissään kolme tuntia, jäähdytettiin eksikaattorissa vähintään puoli tuntia, jonka jälkeen
näyte punnittiin välittömästi. Perälaatikon, viirakaivon ja pohjapaperin tuhkapitoisuuden
laboratoriomittaukset tehtiin ISO standardin 1762:2001 mukaisesti polttamalla näyte 525
°C:ssa, jottei kalsiumkarbonaatti hajoa näytteestä [40, 41]. Paperin palstautumisluku
mitattiin paperitehtaan laboratoriossa tehtaan työntekijöiden toimesta. Muut seuratu-
t arvot kerättiin paperitehtaan käyttöjärjestelmistä.

4.3 Koeajon tulokset

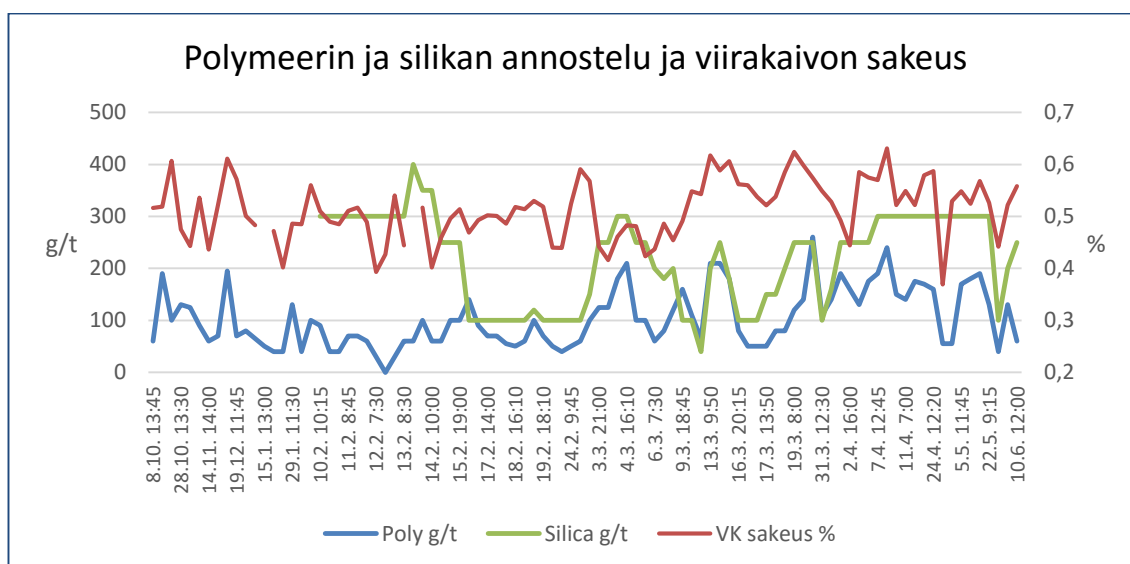
4.3.1 Polymeerin ja silikan annostelun vaikutus viirakaivon sa- keuteen

Polymeerin ja silikan vaikutus viirakaivon sakeuteen oli vastekokeissa selkeä. Viirakai-
von sakeuden arvot on otettu laboratoriomäärytyksistä. Polymeerillä vaste näkyi hyvin
nopeasti, silikalla vaikutus tuli viiveellä. Kaaviossa 23 on esitetty polymeerin ja silikan
annosmäärät koeajon alkaessa reilun ensimmäisen viikon ajalta. Koeajo alkoi 10.2. klo 9,
joten ensimmäinen koepiste kaaviossa on referenssi bentoniitista annoksella 1,84 kg/t.
Kuvassa 24 näkyy silikan ja polymeerin annostelu koko koeajon ajalta, mukaan lukien
referenssimittaukset ajalta 8.10.–10.2. Polymeerin annoksissa referenssimittausten ja si-
likan koeajon ajalla ei havaittu käyttömäärän tarpeen laskua, muttei myöskään tarvetta
suuremmalle annostelulle. Käytetty bentoniittiannos referenssimittausten ajalta oli 1,80–
1,86 kg/t. Silikalle kemikaalitoimittajan puolelta suositeltu annos koeajon ajalle oli 300
g/t. Paperikoneen operaattoreille annettiin kuitenkin vapaat kädet muuttaa annoksia oman
halunsa ja näkemyksensä mukaan koeajon alun jälkeen kun teknisestä toimivuudesta oli
ensin saatu varmuus.



Kuva 23. Polymeerin ja silikan annostelut koeajon alussa.

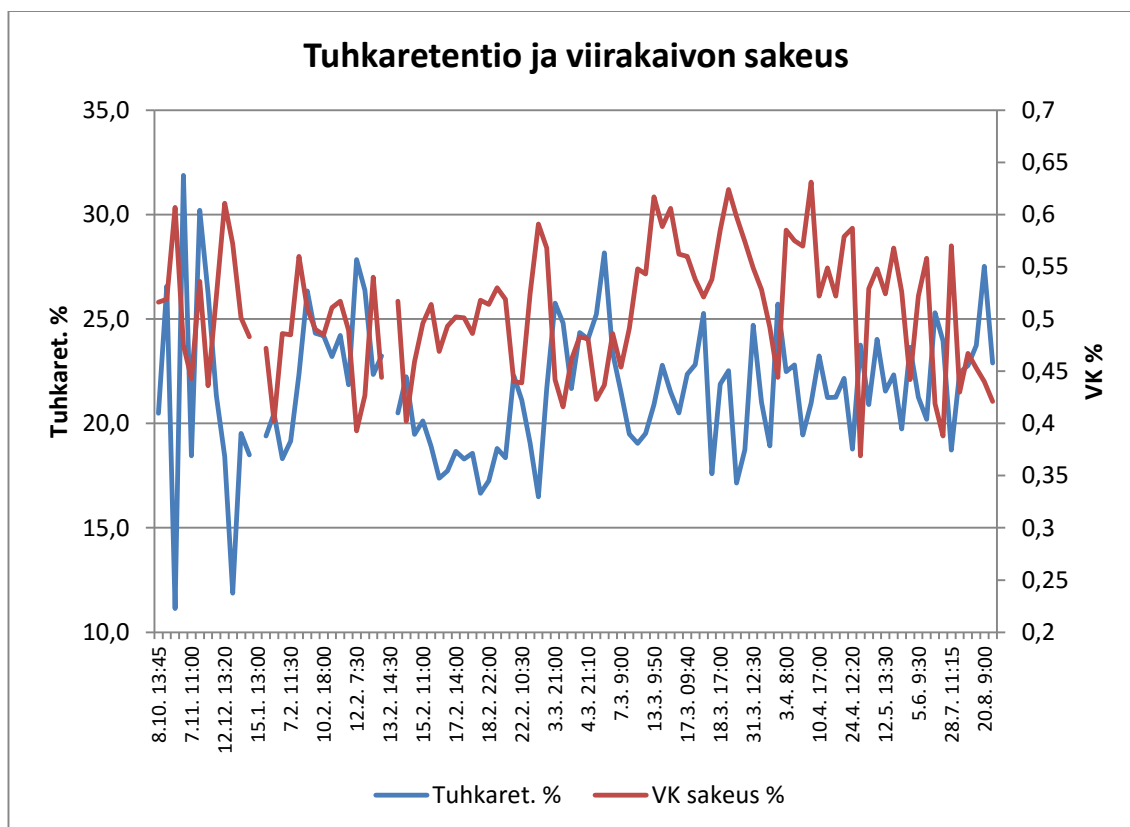
Polymeerin annosmäärät vaihtelivat 0–140 g/t välillä. Silikaa puolestaan annosteltiin 100–400 g/t välillä. Koska polymeerin ja silikan määrän säätö ei ollut automaattista viiraveden sakeuden mukaan, ei suoraa korrelaatiota viiraveden sakeuden muutosten ja käytettyjen retentioaineannosten välillä voida näyttää toteen. Lisäksi säätöjen aikana muitakin parametrejä, kuten esim. massamixiä saatettiin muuttaa. Silikan käyttömäärän lisääminen kuitenkin esim. 100 → 250 g/t tiputti viiraveden sakeutta lähes 0,08 %:a.



Kuva 24. Polymeerin ja silikan annosmäärät koko koeajon ajalta.

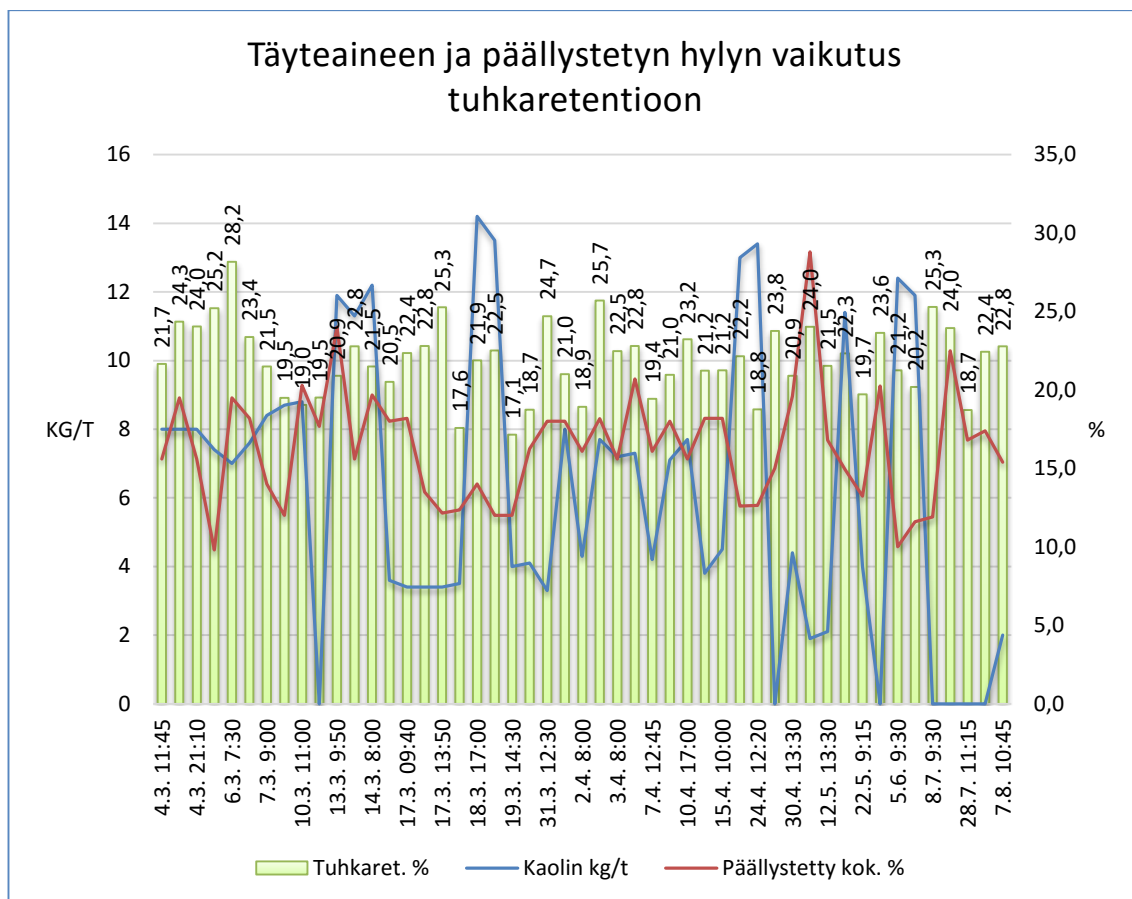
Viirakaivon sakeuden vaihtelu oli suurta. Viirakaivon sakeuden vaihtelu ei kuitenkaan näkynyt negatiivisesti paperikoneen ajettavuudessa. Tämä on ollut paperikoneella toimintatapana jo pitkän aikaa, joten operaattoritkin ovat tilanteeseen tottuneita ja halua tehdä muutoksia matalammalle viirakaivosakeudelle ei juuri ollut.

4.3.2 Päälystetyn hyllyn ja täyteaineen vaikutus tuhkaretentioon ja pohjapaperin tuhkaan



Kuva 25. Viirakaivon sakeuden ja tuhkaretention korrelointi.

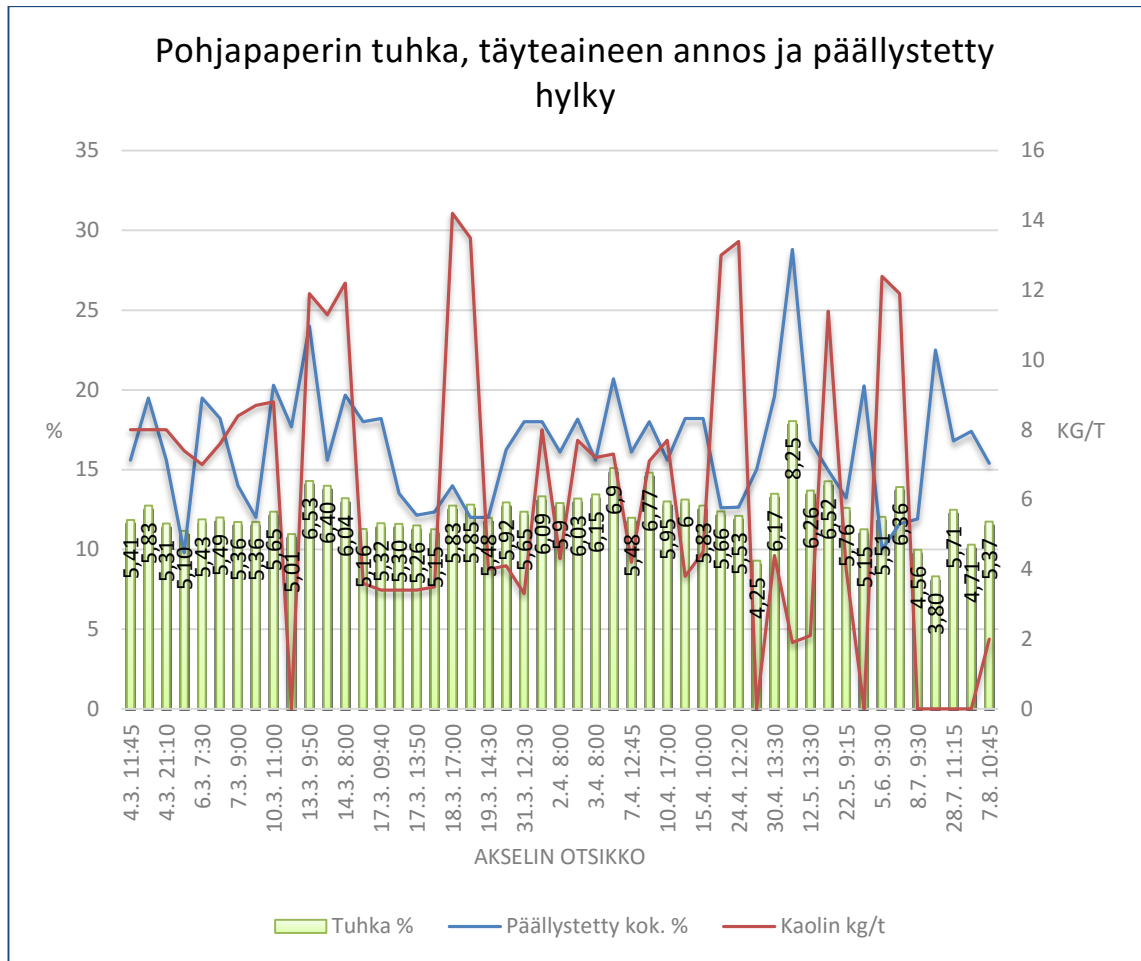
Kuvassa 25 on esitetty laboratoriossa mitatun tuhkaretention ja viirakaivon sakeuden korrelointi. Kuvasta on helposti nähtävissä, että matalammalla viirakaivon sakeudella tuhkaretentio on selvästi korkeammalla tasolla. Viirakaivon sakeuteen puolestaan vaikuttaa käytetyt massasuhteet, erityisesti päälystetyn hyllyn määrä annostelussa, ja polymeerin sekä silikan annosmäärät. Ehdotuksena oli ajaa pysyvästi matalammalla viiraveden sakeudella, jotta tuhkaa saataisiin sitoutumaan enemmän paperiin.



Kuva 26. Täyteaineen ja päällystetyn hylyn vaikutus tuhkaretentioon.

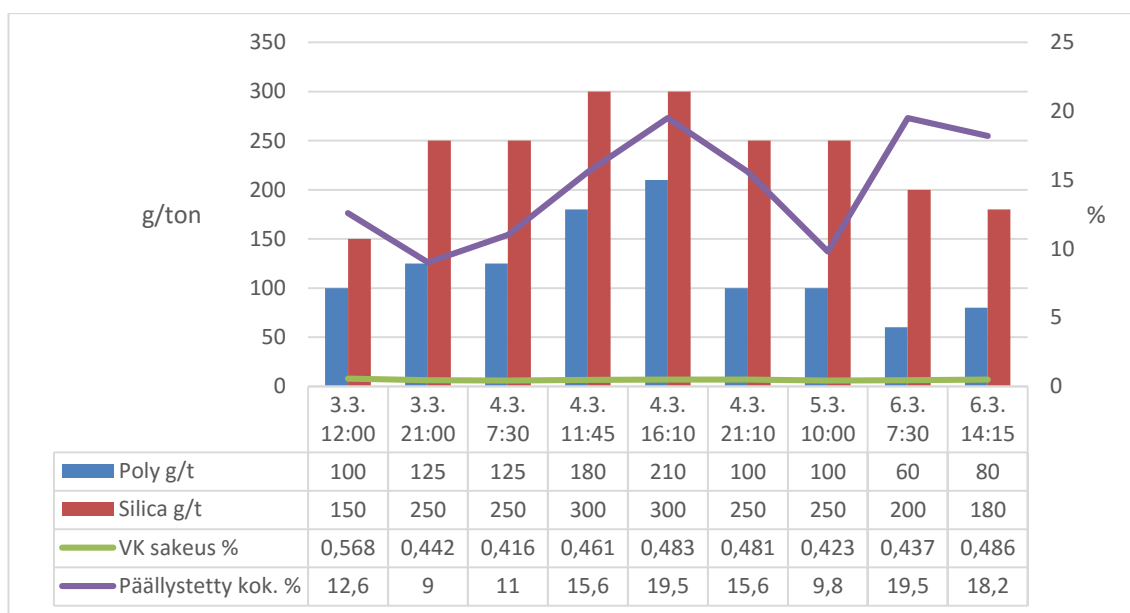
Täyteaineen vaikutus tuhkaretentioon ei ollut niin selvä kuin oli päällystetyn hyllyn osuus annostelussa. Annostelemalla päällystettyä hylkyä enemmän saatiin tuhkaretentiotakin huomattavasti lisää. Tuloksia tarkasteltaessa on otettava huomioon, että käytetyt kaoliinin annosmäärät olivat varsin maltillisia, ollen korkeimmillaankin vain n. 14 kg/t. Tuhkaretentiosta ei myöskään pystytä toteamaan tuoretäyteaineen ja hyllyn kalsiumkarbonaatin suhteellisia retentioita, eli onko jommankumman retentoituminen toista parempaa.

Päällystetyn hyllyn ja päällystämättömän hyllyn annostelusäiliöistä otetusta massasta tehtiin kummastakin yksi tuhkamittaus, josta kävi ilmi, että päällystetyn hyllyn kokonais-tuhkapitoisuus kiintoaineesta oli 23,9 %, verrattuna päällystämättömään hylkyyn, jossa tuhkan osuus kiintoaineesta oli 10 %. Tämä selittää sen, miksi hyllyn määrän muutokset annostelussa olivat tuhkan ja viiraveden sakeuden kannalta merkittäviä.



Kuva 27. Pohjapaperin tuhkanpitoisuuden korrelaatio täyteaineen annosteluun ja käytetyn hyllyn määrään.

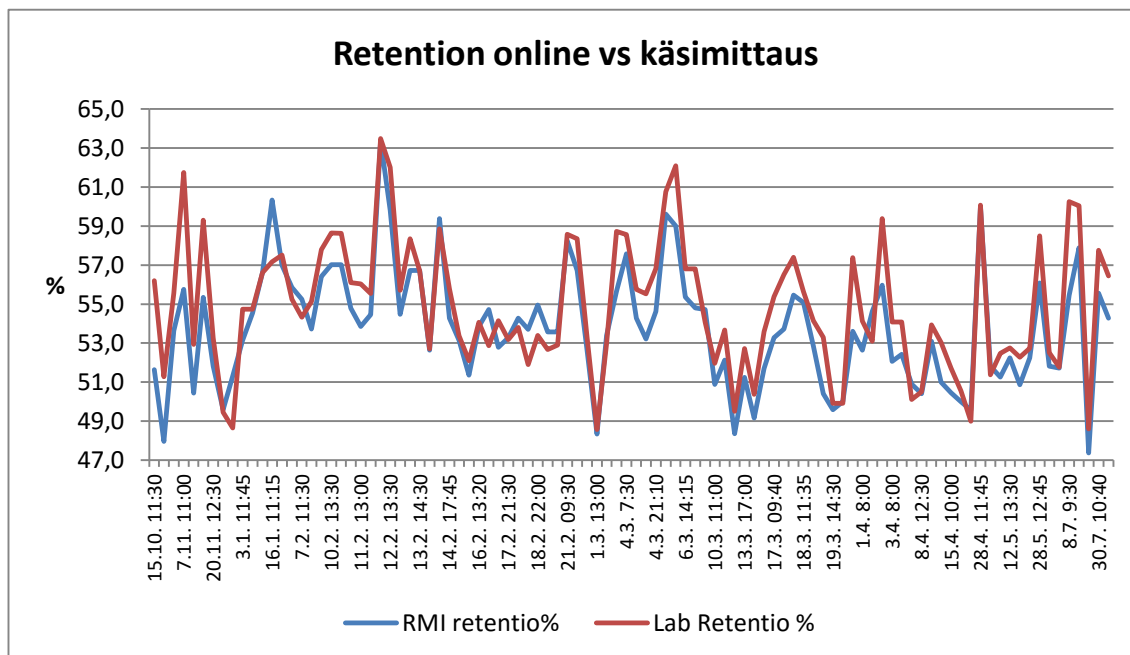
Kuvassa 27 on esitetty pohjapaperin tuhkan muutokset käytetyn täyteaineen ja päällystetyn hyllyn määrään verrattuna. Kuvaajasta voidaan huomata, että korkeimmat pohjapaperin tuhkapitoisuudet saadaan päällystetyn hyllyn annostelun ollessa korkeimmillaan. Kuvaajasta pitää ottaa huomioon, että online-mittaus kalibroitiin vastaamaan paremmin paperin tuhkakaoostumusta maaliskuun lopulla 21.3.–31.3. välisenä aikana, ja ennen 21.3. tapahtuneissa mittauksissa lienee tapahtunut mittausvirhettä. Kuvassa 34 on esitetty las-kennallinen rainan tuhkapitoisuus referenssimittauksista ja koeajon alun mittauksista.



Kuva 28. Päällystetyn hylyn vaikutus viirakaivon sakeuteen.

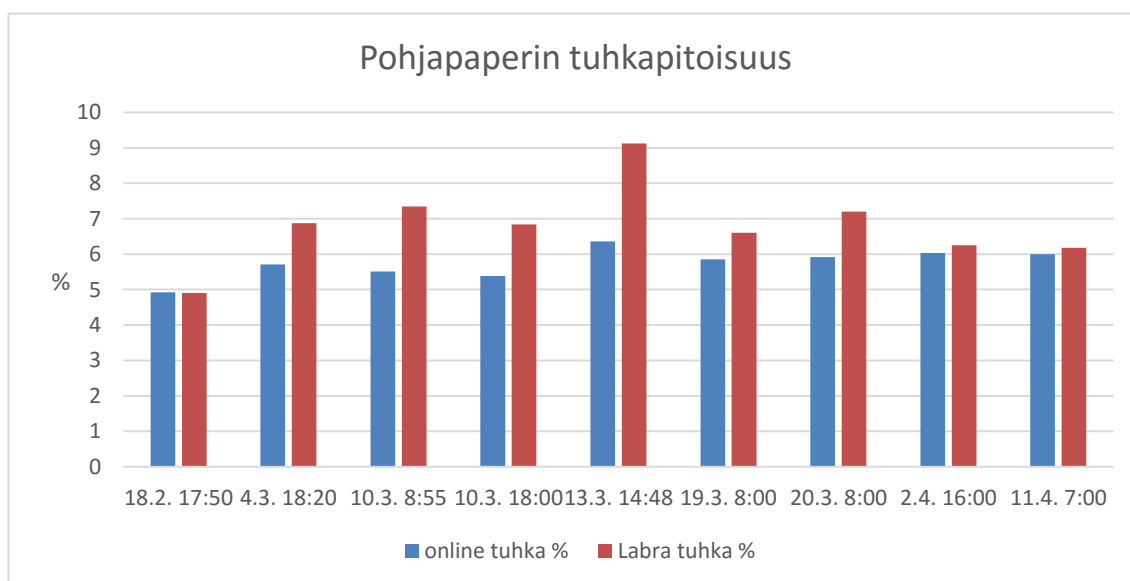
Päällystetyn hylyn määrän vaikutus viirakaivon sakeuteen näkyy hyvin kuvassa 28. Viirakaivon sakeuksien vaihtelu näkyy kuvan arvotaulukosta. Vaikka sekä silikan että kationisen polymeerin annoksia nostettiin (4.3. klo 7:30 – 4.3. klo 16:10), niin se ei silti riittänyt pitämään viirakaivon sakeutta ennallaan, vaan sakeus nousi 0,07 %:a. Huomattavaa on myös, että samanaikaisesti paperikoneen 3. ryhmän höyrynpainetta pystytettiin laskemaan hieman (112 kPa → 106 kPa) ennen lajinvaihtoa matalampaan grammapainoon. Tärkin määrää pystytettiin saman aikaan laskemaan n. 1kg/t. Tärkin määrän lasku ei kuitenkaan ollut pysyvä trendi vaan myöhemmin koeajossa välillä tärkin määrää jouduttiin jopa nostamaan.

4.3.3 Online-mittauksien ja laboratoriomittauksien korrelointi



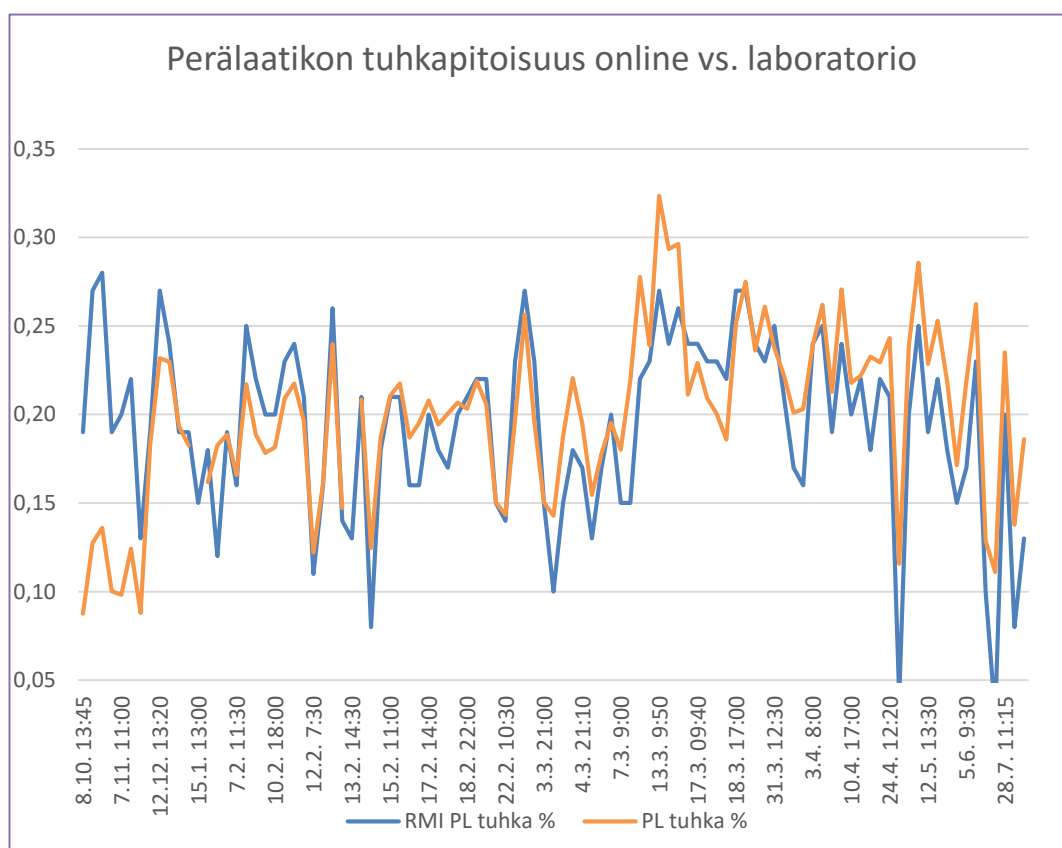
Kuva 29. Retention onlinemittauksen ja laboratoriomittauksen korrelointi.

Kuvassa 29 on verrattu retention laboratoriomittauksen ja online-mittarin tuloksia toisiinsa. RMI online-mittalaite antoi hieman eri tuloksia kuin laboratoriossa tehdyt retentionmittaukset. Mittauksen perusteella arvot kuitenkin olivat niin lähellä toisiaan ja vaihtelu oli samansuuntaista, joten erilliskalibrointeja ei asiakkaan puolelta nähty tarpeelliseksi tehdä.



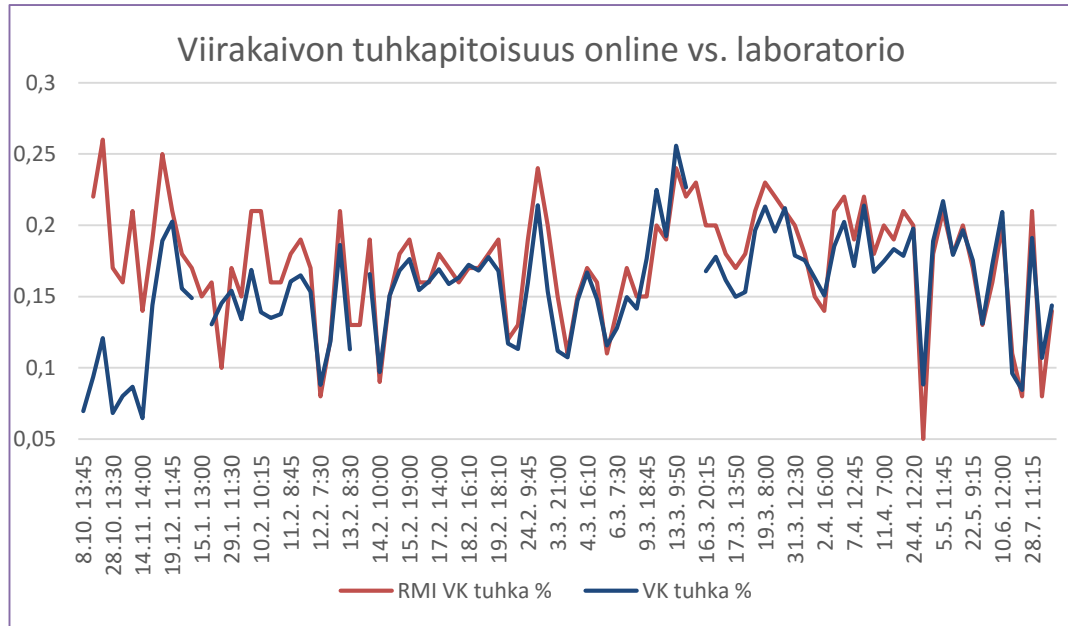
Kuva 30. Pohjapaperin tuhkan pitoisuus laboratorio- ja online-mittauksessa.

Kuvassa 30 on esitetty pohjapaperin tuhkapitoisuusmittauksien eroavaisuudet laboratoriossa ja online-mittauksessa. Pohjapaperinäyte laboratoriomittausta varten pystytettiin ottamaan vain ratakatkon tullessa ennen päällystysasemia, jotta päällystepastan tuhka ei häiritse mittausta. Mittausten ensimmäinen piste (18.2.) on ajalta ennen täyteaineen käyttöönottoa. Tässä pisteessä online-mittaus ja laboratoriomittaus vastaavat hyvin toisiaan. Täyteaineen käyttöönoton (4.3. klo 9:00) jälkeen nähdään, että online-mittaus näytti huomattavasti matalampaa tuhkapitoisuutta kuin laboratoriomittaus. Tämä selittyy käytetyn tuoretäyteaineen (kaoliini) erilaisella röntgenabsorptiolla kalsiumkarbonaattiin verrattuna paperin tuhkapitoisuuden mittauksessa [42, 43]. Asia huomattiin ja tästä ilmoitettiin asiakkaalle. Sovittiin, että seuraavassa seisokissa tuhkapitoisuuden mittalaite kalibroidaan vastaamaan kaoliinin ja kalsiumkarbonaatin yhteistä tuhkaa ja kasvaneita pohjapaperin tuhkapitoisuuksia. Kalibrointi päätettiin tehdä maaliskuun lopulla pidemmässä seisokissa turvallisuusnäkökulmat huomioiden, koska mittapää lähettää matalaenergiaista röntgensäteilyä [27, 43]. Kalibroinnin jälkeiset määrittelyt (2.4. ja 11.4.) osoittavat, että kalibrointi oli onnistunut ja online-mittaus toimii myös tuoretäyteainetta käytettäessä oikein. Mittalaitteet tulisi kalibroida säännöllisin väliajoin, jotta prosessin muutokset olisivat paremmin hallinnassa. Näin pyritään maksimoimaan lopputuotteen tasalaatuisuus ja raaka-aineiden mahdollisimman tehokas käyttö. [44]

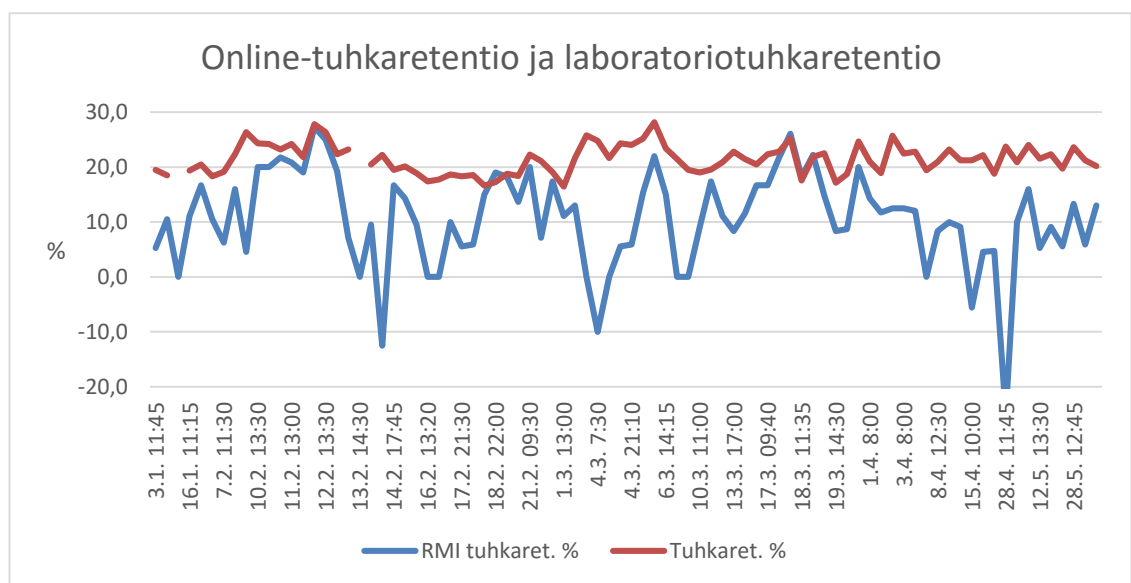


Kuva 31. Perälaatikon tuhkapitoisuuden laboratoriomittausten vertailu online-mittaukseen.

Perälaatikon ja viirakaivon tuhkapitoisuuden online-mittarit näyttivät koko koeajon ajan huomattavan erisuuruisia arvoja laboratoriomittaukseen nähden (kuvat 31 ja 32). Tämä johti siihen, että myös tuhkaretention laskennalliset arvot järjestelmässä olivat laboratoriomittauksiin nähden täysin erilaiset. Online-mittaus antoi pahimmillaan tuhkaretentiolle negatiivisia arvoja, joka on käytännössä mahdoton tilanne (kuva 33). Täyteainejakauksella ja käytetyllä retentioaineiden määrällä ei ollut vaikutusta, ei myöskään sillä käytettiinkö bentoniittia vai kolloidista silikasoolia. Koneen henkilöstön kanssa online-mittausten kalibroinnista keskusteltiin ja kerrottiin laboratoriomittausten eroavaisuudesta online-mittaukseen.

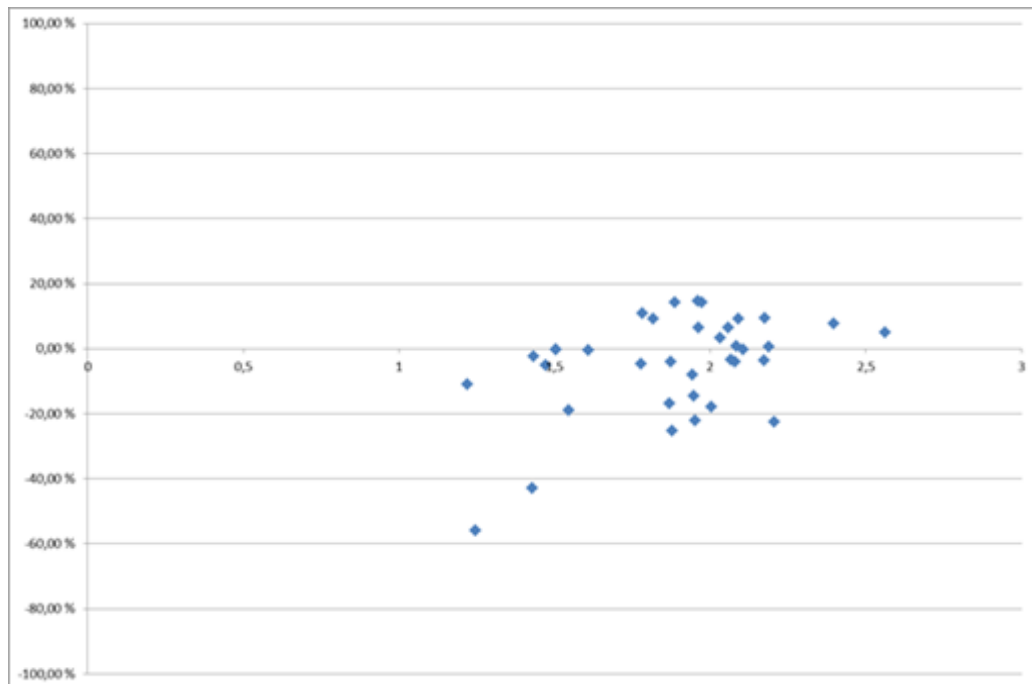


Kuva 32. Viirakaivon online-tuhkapitoisuusmittauksen korrelointi laboratoriossa mitattuun tuhkapitoisuuteen.



Kuva 33. Online-tuhkaretentiomittausten eroavaisuudet laboratoriomittauksiin.

Laboratoriomittausten erot online-mittaukseen selittyvät todennäköisesti online-mittalaitteen kalibroinnin epätarkkuudella. Kalibrointi tulisi suorittaa ottamalla riittävä määrä mitauspisteitä eri tuhkasakeuksilla, joista tehdään samanaikaiset laboratoriomittaukset tarkan tuhkapitoisuuden selvittämiseksi. Tämän perusteella muodostetaan kalibraatiokäyrä, joka nykyaikaisissa sakeusmittareissa voidaan syöttää suoraan prosessin ohjausjärjestelmään tai datamoduulin kautta mittalaitteeseen.

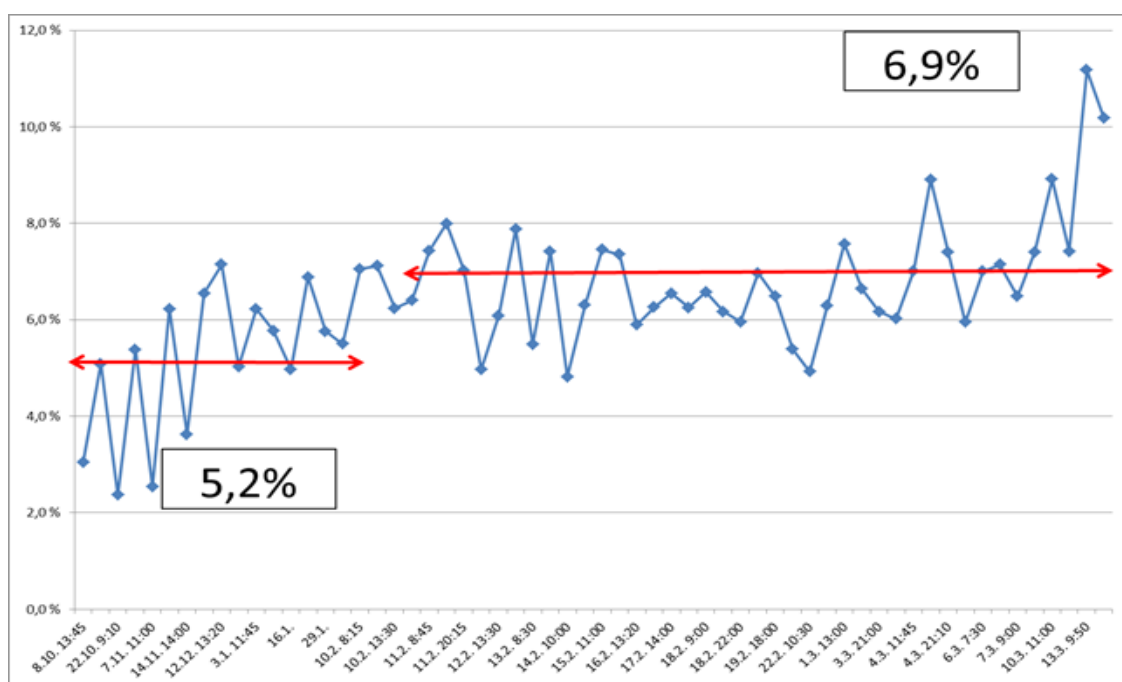


Kuva 34. Prosentuaaliset virheet perälaatikon tuhkasakeuden online-mittauksissa.

Kuvassa 34 on eritelty mittausvirheet perälaatikon tuhkapitoisuudessa prosentuaalisesti ajalta 10.2. – 5.3. X-akselilla jokaisen pisteen arvo kuvaa tuhkan pitoisuutta g/l laboratoriossa mitattuna ja Y-akselilla näkyy kyseisen pisteen prosentuaalinen virhe online-mittauksessa. Kuvaajasta nähdään että sekä korkeammilla että matalammilla tuhkan pitoisuuksilla virhe on suuri ja virhettä tapahtuu kumpaankin suuntaan. Käytännössä mittausvirhe saisi olla maksimissaan 5 %:a [45].

4.3.4 Silikan ja bentoniitin vaikutus tuhkapitoisuuteen koeajossa

Koeajoseurannassa ei ennätetty saada tuoretäyteaineen vaikutusta mitattua bentoniitin kanssa kuin yhdessä mittauksessa (7.8. klo 10:45) ja tässäkin käytetty täyteainemäärä oli vähäinen (2,0 kg/t). Näin ollen johtopäätösten tekeminen bentoniitin vaikutuksesta täyteaineen tuhkapitoisuuteen on hankalaa. Pohjan tuhkapitoisuuden vertailu koeajon alussa online-mittariin perustuen ei ole luotettava, koska kalibrointi oli laboratoriomittausten perusteella puutteellinen. Tuhkan sitoutuminen rainaan pystytään kuitenkin laskemaan sakeuksien avulla. Kuvassa 34 nähdään selvästi, että laskennallinen tuhkapitoisuus bentoniitista silikaan siirryttäessä nousi 1,7 %.



Kuva 35. Laskennallinen rainan tuhkapitoisuus koeajon alkuvaiheessa.

Bentoniitin käyttömäärä vaihteli välillä 1,80 – 1,87 kg/t, joka pystyttiin korvaamaan 100–300 g/t annoksella silikaa. Tämä selittyyne silikan paremmalla teholla tai mikäli tärkkiä on prosessissa ylimääräistä, se reagoi silikan kanssa joka tehostaa myös tuhkan retentoitumista. Tuhkapitoisuuden nousu pohjapaperissa ei aiheuttanut heikennystä paperikoneen ajettavuuteen.

4.4 Muut koeajossa seuratut parametrit ja koeajon aikana ilmenneet asiat

Muut koeajossa seuratut parametrit eivät koeajon aikana antaneet viitteitä esimerkiksi vedenpoiston huomattavasta paranemisesta kuivatusenergian tarpeen vähenemisen myötä, taikka tärkein käyttötärpeen laskusta. Myöskään 1. A kuivatusryhmän nopeuserossa ei havaittu eroa referenssimittauksiin verrattuna, joskin tämä parametri on myös operaattorin

itsesäädettävä, eikä automaattisesti säätyvä. Koneen ajettavuus koeajon aikana oli samaa luokkaa referenssin kanssa eli kohtalaisen hyvällä tasolla.

Kaikkein korkeimman vaaleuden omaavia lajeja ajettaessa huomion arvoista oli, että verrattuna bentoniittiin paperin ISO-vaaleus nousi n. 0,5 %. Tämä selittyy bentoniitin ja silikan optisten ominaisuuksien erolla. Silika on kuivana väriltään valkoista, verrattuna bentoniitin ruskeaan väriin. Lisäksi bentoniitin käyttömäärä n. 1,8 kg/t on huomattavasti suurempi kuin silikan n. 300 g/t. Paperin palstautumislujuus oli niin ikään lajikohtaisesti tavoitearvoissaan. Mikäli palstautumislujuus olisi näyttänyt selvää nousua, olisi tärkein käyttömäärän laskemisen kautta voitu saada taloudellista hyötyä. Paperikoneen ajonopeudet olivat lajikohtaisesti varsin vakiot koeajon aikana eikä näissä nähty eroa suuntaan eikä toiseen referenssimittauksiin verrattuna. Arvoista ja havainnoista keskusteltiin koeajon aikana paperikoneen henkilökunnan kanssa.

Massasuhteiden muutoksen vaikutusta tärkein määrän käyttöön pohdittiin yhdessä paperikoneen henkilökunnan kanssa. Lähinnä mietittiin, miksi tärkein käyttötarve samaa lajia ja grammapainoa eri ajankohtina ajettaessa heittelee, jopa useammalla kilolla. Yksi merkitys on varmasti käytetyn hylyn määrässä, mutta online-mittausdataa seurattaessa tämä ei riittänyt selittämään koko muutosta. Online-mittauksista nähtiin, että toisinaan tarvittava tärkein määrä on korkeampi vaikka hylyn annostelua vähennettäisiin. Tämä herätti kysymyksiä mekaanisen massan mahdollisesti mukanaan tuomasta vaihtelusta, eli pitäisikö tätä tutkia tarkemmin esim. jo hiertämön prosessin puolelta. Kyseisellä paperikoneella käytetään alunaa varauksen hallinnassa, joka ei neutraalissa prosessissa välttämättä ole paras valinta [3]. Alunan etuna on sen edullisuus varauksen säätäjänä. Monilla neutraalin tai lievästi alkaalisen pH:n paperikoneilla käytetään varauksen säädössä kuitenkin polyalumiinikloridia (PAC), joka on alunaa kalliimpaa, mutta yleensä tehokkaampaa.

Koeajo päättyi juhannusseisokkiin. Seisokissa tehtiin lyhyeen kiertoon huomattavia laitteistomuutoksia. Juhannusseisokin jälkeinen startti ei ottanut onnistuakseen ollenkaan, joten koeajo keskeytettiin toistaiseksi ja palattiin bentoniitin käyttöön retentioaineena. Ongelmat johtivat siihen että seuraavassa seisokissa juhannuksena tehdyt lyhyen kierron muutokset palautettiin ennalleen. Bentoniitti jätettiin kuitenkin retentioaineeksi ainakin siihen asti kunnes paperikoneen päällystön lomakausi loppuu.

5. YHTEENVETO JA JATKOTUTKIMUSEHDOTUS

Koeajo oli onnistunut ja kolloidisen silikasoolin kyky toimia retentioapuaineena pystyttiin näyttämään toteen. Paperikoneen ajettavuus säilyi samalla tasolla bentoniittin verrattuna, joka oli yksi koeajon onnistumisen mittareista. Koeajon kesto oli yhteensä noin 4 kuukautta, joka oli riittävän pitkä aika todistaa saavutettava hyöty. Kyseinen paperikone on vedenpoistoltaan varsin vakaa, ja hienoineretentio pysyy hyvin hallinnassa puhtailla vesillä. Esimerkiksi pesuseisokkien jälkeen kyseisellä paperikoneella pystytään lähemmään liikkeelle täysin ilman kationisen polymeerin käyttöä ja ajamaankin muutama päivä ilman polymeeriä. Muihin vastaaviin paperikoneisiin verrattaessa tämä ei ole tavanomainen tilanne. Ilman silikaa tai bentoniittia paperikoneella ei yritetty ajaa missään tilanteessa.

Suuremmalla silika-annoksella ajettaessa vedenpoiston paranemisesta ja kuivatusenergian tarpeen vähentämisestä ei saatu näyttöä. Referenssimittausten puute bentoniitin ja tuoretäyteaineen yhteistoiminnasta ei anna mahdollisuutta tehdä tästä tarkempia analyysijä. Silikan teho pohjapaperin tuhkapitoisuuden nostamiseksi ilman tuoretäyteainetta tuli kuitenkin toteennäytettyä, mikä on yksi tärkeä tekijä perusteltaessa jatkotoimintasuunnitelmaa ja koeajon muuntamista pysyvämmäksi kaupalliseksi sovellukseksi.

Tuhkapitoisuuden nostamiseksi paperissa voitaisiin panostaa esimerkiksi säätämällä viiraveden sakeus automaattisesti vaihteluvälille 0,4–0,5 %:a koneella normaalisti vallitsevan n. 0,5–0,6 %:n sijasta. Retentioaineiden annostelun käsisäätö myös altistaa prosessin eri työvuorojen välisille eroille viiraveden sakeudessa ja tuhkaretentiossa. Pohjan online-tuhkapitoisuusmittauksen kalibroinnilla saatiin online-mittaus vastaamaan tuoretäyteaineen ja päällystyksestä tulevan kalsiumkarbonaatin yhteistuhkapitoisuutta tarkasti. Viiraveden ja perälaatikon online-tuhkamittaus olisi hyvä saada kalibroitua, jotta jatkossa tuhkaretentio olisi luotettavasti määritettävissä ilman jatkuvia laboratoriomittauksia. Tämä helpottaisi jatkosuunnitelmia pohjan tuhkapitoisuuden nostamiseksi. Myös keskusteluissa herännyt aihe varaustilan hallinnasta ja mekaanisen massan tasalaatuisuuden varmistamisesta tulisi tutkia. PACin käyttö alunan sijasta tulisi selvittää. Tällä voitaisiin saada lisätehoa retention hallintaan. Tutkimus voitaisiin tehdä joko tekemällä esimerkiksi DDA:lla retentiovastekokeet, joissa aluna korvataan PACin erilaisilla annosmäärillä. Toinen vaihtoehto on tutkia pidemmän aikaa esimerkiksi viirakaivon varaustilaa ja tarkkailla massan annostelussa käytettyjen osuukien vaikutusta varaustilan muutokseen.

Havainto vaaleuden noususta oli positiivinen asia, sillä tämä antaa mahdollisuuden pohtia esimerkiksi optisen kirkasteen käytön alentamista tai hierteen valkaisussa mahdollisuuden käyttää pienempää peroksidiannosta. Vastaavia havaintoja on olemassa muiltakin paperikoneilta, joissa on koeajettu ja vertailtu bentoniittia ja silikaa retentioaineina.

Koeajon päätyminen sattui harmillisesti juhannusseisokkiin ja seisokissa tapahtuneiden muutosten mukanaan tuomiin ongelmiin ajettavuudessa. Alkuperäisenä suunnitelmana oli jatkaa juhannusseisokista normaalisti silikalla, mutta mekaanisten ongelmien takia prosessi päätettiin palauttaa kemialtaan lähtöpisteeseensä ja ottaa bentoniitti uudestaan käyttöön, jottei koeajo vaikuta tilanteeseen. Tilanne ei parantunut bentoniitille vaihdettaessa. Koeajo päätettiin kuitenkin laittaa jäihin kunnes tilanne normalisoituu ja paperikoneen henkilöstön lomakausi on päättynyt.

LÄHTEET

- [1] I. Thorn, C.O. Au, Applications of Wet-End Paper Chemistry, Springer Science+Business Media C.V. 2009, 226 s.
- [2] KnowPap, VTT Tuotteet ja tuotanto, Prowledge Oy, Paperiteknikan ja automaation oppimisympäristö. Rajoitetusti saatavissa (viitattu 12.11.2015): https://www.tut.fi/pop/pap/suomi/knowpap_system/user_interfaces/front-page.htm/
- [3] L. Neimo, Papermaking Chemistry, Fapet Oy, Finland, 1999, 329 p.
- [4] H. Paulapuro, Papermaking Part 1, Stock Preparation and Wet End, Fapet Oy, Finland 2000, 461 p.
- [5] TrumpJet®-esittelymateriaali, Wetend Technologies Oy, Saatavissa (viitattu 21.11.2015): <http://www.wetend.com/index.php?menuid=54>
- [6] Wetend chemistry –koulutusmateriaali, Eka Chemicals-intranet, 2008. Rajoitettu saatavuus.
- [7] O. W. Flörke, H. A. Graetsch, F. Brunk, L. Benda, S. Paschen, H. E. Bergna, W. O. Roberts, W. A. Welsh, C. Libanati, M. Ettlinger, D. Kerner, M. Maier, W. Meon, R. Schmoll, H. Gies, D. Schiffmann, Silica. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2008. Saatavissa (viitattu 14.11.2015): http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a23_583.pub3/pdf
- [8] X. Hu, Z. Song, H. Wang, W. Liu, Z. Zhang. Investigation on the controllable growth of monodisperse silica colloid abrasives for the chemical mechanical polishing application, Microelectronic Engineering, Volume 87, Issue 9, November 2010, s. 1751–1755, Saatavissa (viitattu 10.11.2015): <http://www.sciencedirect.com>
- [9] G. Li, Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂, Department of Civil Engineering, Shantou University, Cement and Concrete Research 34, 2004, s. 1043 – 1049, Saatavissa (viitattu 7.11.2015): <http://www.sciencedirect.com>
- [10] İ. Kurt, I. Acar, G. Güçlü, Preparation and characterization of water reducible alkyd resin/colloidal silica nanocomposite coatings, Progress in Organic Coatings, Volume 77, Issue 5, 2014, s. 949–956 Saatavissa (viitattu 10.11.2015): <http://www.sciencedirect.com>
- [11] H. Lee, S. Joo, H. Jeong. Mechanical effect of colloidal silica in copper chemical mechanical planarization, Journal of Materials Processing Technology Volume 209, Issue 20, 2009, s. 6134–6139, Saatavissa (viitattu 10.11.2015): <http://www.sciencedirect.com>

- [12] Perspectives on Colloidal Silica, AkzoNobel homepage, Akzo Nobel N.V. 2015, Saatavissa (viitattu 15.11.2015): https://www.akzonobel.com/colloidalsilica/silica_facts/perspectives/
- [13] S. Larsson, Business Manager, Akzo Nobel Chemicals, puhelinhaastattelu 25.11.2015
- [14] J. Zhang, H. Lia, S. Li, X. Hou, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 481, 2015, s. 1–6. Saatavissa (viitattu 24.11.2015): <http://www.sciencedirect.com>
- [15] J. Bałdyga, M. Jasińska, K. Jodko, P. Petelski, Precipitation of amorphous colloidal silica from aqueous solutions—Aggregation problem, Chemical Engineering Science, Volume 77, 2012, s. 207–216. Saatavissa (viitattu 25.11.2015): <http://www.sciencedirect.com>
- [16] Eka NP5000 detailed product information sheet, AkzoNobel N.V., 2014, Saatavissa (viitattu 16.11.2015): https://www.akzonobel.com/eka/system/images/AkzoNobel_NP5000_ProductSheet_tcm56-86361.pdf
- [17] W-J. Sun, Z-F. Wei, D. Sun, S. Liu, B. Fatahi, X. Wang, Evaluation of the swelling characteristics of bentonite–sand mixtures, Engineering Geology, Volume 199, 2015, s. 1–11, Saatavissa (viitattu 11.11.2015): <http://www.sciencedirect.com>
- [18] Posiva Oy:n tiedotuslehti 1/2003. Posiva Oy. Saatavissa (viitattu 11.11.2015): http://www.posiva.fi/files/602/031_Posiva_tutkii.pdf
- [19] M. Häärä, Oxalic acid and calcium oxalate in production of wood-containing paper: formation, analysis, and control, Doctoral dissertation, Åbo Akademi University, Department of Chemical Engineering, Fibre and Cellulose Technology, 2014, 98 p. Saatavissa (viitattu 23.10.2015): <http://urn.fi/URN:NBN:fi-fe2014062429402>
- [20] H. Manner, J. Kääpä, Kalsiumin liukoisuus ja kalsiumsaostumat paperikoneen kierto-vesijärjestelmässä - Teknillinen korkeakoulu. Paperiteknikan laboratorio. Otaniemi 1994, 25 p.
- [21] M. Björklund Jansson, R. Wadborn, Equilibrium calculations for fatty acid calcium soaps in pulp washing, STFI-Packforsk AB, 2005, Saatavissa (viitattu 20.11.2015): <http://www.innventia.com/documents/rapporter/stfi-packforsk%20report%20140.pdf>
- [22] H. Paulapuro. Paper and Board Grades, Fapet Oy, Finland, 2000, 134 p.
- [23] J. Sundholm, Mechanical pulping, Fapet Oy, Finland, 1999, 427 p.

- [24] K. El-Sharkawy, S. Haavisto, K. Koskenhely, & H. Paulapuro. Effect of fiber flocculation and filling design on refiner loadability and refining characteristics. *Bio-Resources*, 3(2), 2008, s. 403–424.
- [25] T. Maloney, & H. Paulapuro. The formation of pores in the cell wall. *Journal of Pulp and Paper Science*, 25(12), 1999, s. 430–436.
- [26] Valmet Pulp Expert-esittely. Valmet Oyj:n kotisivut. Saatavissa (viitattu 14.11.2015): <http://www.valmet.com/products/automation/analyzers-and-measurements/analyzers/pulp-expert/>
- [27] K. Leiviskä, *Process Control*, Fapet Oy, Finland, 1999, 297 p.
- [28] S. Gharehkhani, E. Sadeghinezhad, S.N. Kazi, H. Yarmand, A. Badarudin, M. R. Safeai, M. N. M. Zubir, Basic effects of pulp refining on fiber properties – A Review, *Carbohydrate Polymers* 115, 2015, s. 785-803, Saatavissa (viitattu 27.11.2015): <http://www.sciencedirect.com>
- [29] J. Gullichsen, C-J. Fogelholm, *Chemical Pulping Book A*, Fapet Oy, Finland, 693 p.
- [30] K. Finchem, Ozone, Chlorine Dioxide Combination Gains Appeal in Bleaching Sequences, *Pulp & Paper Magazine*, 1998, Saatavissa (viitattu 24.11.2015): <http://www.risiinfo.com/magazines/February/1998/PP/pulp-paper/magazine/february/1998/Ozone-Chlorine-Dioxide-Combination-Gains.html>
- [31] U.S. Congress, Office of Technology Assessment. *Technologies for Reducing Dioxin in the Manufacture of Bleached Wood Pulp*. Washington, DC, U.S. Government Printing Office, 1989. 74 p. Saatavissa (viitattu 24.11.2015): <https://www.princeton.edu/~ota/disk1/1989/8931/8931.PDF>
- [32] K. Toven, Ozone-based ECF bleaching of softwood kraft pulp, Norwegian University of Science and Technology, Department of Chemical Engineering, 2000, 67 p. Saatavissa (viitattu 24.11.2015): <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:125242/FULLTEXT01.pdf>
- [33] T. Valkama, Latest developments in forming technology, *Metso Paper Technology Days 2006*, Metso Paper Inc. Otava. 2006.
- [34] M. Karlsson, *Papermaking Part 2, Drying*, Fapet Oy, Finland, 2000, 496 p.
- [35] E. Lehtinen, *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, Fapet Oy, Finland, 2000, 810 p.

- [36] R. Miranda, A. Blanco, C. Negro, Accumulation of dissolved and colloidal material in papermaking—Application to simulation, *Chemical Engineering Journal* Volume 148, Issues 2–3, 2009, s. 385–393, Saatavissa (viitattu 26.11.2015): <http://www.sciencedirect.com>
- [37] R. Berger, Online Monitoring and Control in the Wet End, Drakensberg Conference, South Africa, February 13-15, 2009, BTG Instruments GmbH. Saatavissa (viitattu 1.12.2015): http://tappsa.co.za/html_index_links/Berg_Conf_2009_PDFs/Roland_Berger.pdf
- [38] Picture of DDA-Dynamic Drainage Analyzer, PulpEye AB Sweden, Saatavissa (viitattu 30.11.2015): <http://www.pulpeye.com/2012/05/eurocon-analyzer-acquires-dynamic-drainage-analyzer-and-first-orders-are-booked/>
- [39] ISO-standardi 638:2008 Paper, board and pulps -- Determination of dry matter content -- Oven-drying method. Saatavissa (viitattu 27.11.2015): http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=42267
- [40] ISO-standardi 1762:2001 Paper, board and pulps -- Determination of residue (ash) on ignition at 525 degrees C, Saatavissa (viitattu 8.11.2015): http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=66537
- [41] J-E. Levlin, L. Söderhjelm, *Pulp and Paper Testing*, Fapet Oy, Finland, 1999, 287 p.
- [42] Z. Tan, Paper: Nondestructive Evaluation, Reference Module in Materials Science Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001, s. 1–5, Saatavissa (viitattu 1.12.2015): <http://www.sciencedirect.com/>
- [43] F. P. Arendt, Consolidated Papers, Inc. Determination of paper ash content by X-ray absorption analysis, U.S. Patent US 3904876 A, 1975. Saatavissa (viitattu 30.11.2015): <http://www.google.com/patents/US3904876>
- [44] J. Kangasrääsiö, Improving integrity of on-line grammage measurement with traceable basic calibration, *ISA Transactions*, Volume 49, Issue 3, 2010, s. 257–263. Saatavissa (viitattu 2.12.2015): <http://www.sciencedirect.com/>
- [45] AM Seal, 2 – Measurement devices (transmitters), *Practical Process Control*, Elsevier Ltd. 1998, s. 13–48. Saatavissa (viitattu 2.12.2015): <http://www.sciencedirect.com/>